

EXHIBIT A

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

TAMAKI et al.

Serial No. 10/531,085

Filed: April 11, 2005

For: OXYNITRIDE PHOSPHOR AND PRODUCTION PROCESS THEREOF, AND
LIGHT-EMITTING DEVICE USING OXYNITRIDE PHOSPHOR



Confirmation No.: 2113

Atty. Ref.: 925-319

Group: 1793

Examiner: C. Koslow

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

**Rule 1.131 Declaration of Hiroto Tamaki,
Suguru Takashima, Masatoshi Kameshima, and Takahiro Naitou**

We are the named inventors of **U.S. Patent Application 10/531,085** (hereinafter "the '085 application") and are authorized to act on behalf of **Nichia Corporation**, assignee of the entire right, title and interest of the '085 application, and hereby declare as follows:

1. We were directly involved in and responsible for the prosecution of the '085 application as well as the PCT application from which the '085 application claims priority.
2. The inventions contained in the '085 application, as reflected in the present claims were conceived prior to (a) the effective date of U.S. Patent 6,717,353, entitled "Phosphor Converted Light Emitting Device" and issued to Mueller et al., and (b) the effective date of U.S. Patent Application 2005/0205845, entitled "Luminescent Material, Especially for LED Application" filed by A. Delsing et al. These two references

were cited by the Examiner singly or in combination against the claims of the '085 application in the Office Action dated November 29, 2007. The earliest effective date of the Mueller patent is October 14, 2002 and the earliest effective date of the Delsing application is September 23, 2003.

3. The earlier conception date of the attached amended claims is established by the attached copy of a Laboratory Notebook (Notebook) wherein we describe the inventions reflected in the present claims of the '085 application. See Exhibit B and Exhibit B1 (an English translation of Exhibit B), attached hereto. The inventors' Notebook pages were signed by us prior to October 14, 2002.

4. In addition, the inventions disclosed in the Notebook pages were witnessed in other contemporaneous documents by notaries Mr. Takahide Yasuda and Mr. Kouichi Kusano prior to October 14, 2002, as evidenced by their seals on Monthly Reports that were drafted on the basis of the inventors' Notebook pages. See Exhibits: C, C1 (identifying Mr. Yasuda's seal), and C2 (an English translation of Exhibit C); D, D1 (identifying Mr. Yasuda's seal), and D2 (an English translation of Exhibit D); E, E1 (identifying Mr. Kusano's seal), and E2 (an English translation of Exhibit E).

5. In addition, Mr. Eiji Ogawa, the President of Nichia Corporation, witnessed the Monthly Reports as shown by his signature on page 2 of Exhibits C, D and E dated prior to October 14, 2002; Mr. Kaoru Sinoyama, Division Director of Nichia Corporation, witnessed the Monthly Reports as shown by his signature on page 2 of Exhibits C and D dated prior to October 14, 2002; Mr. Teruji Yamakawa, General Manager of Nichia Corporation, witnessed the Monthly Reports as shown by his signature on page 2 of

Exhibits C, D, and E dated prior to October 14, 2002; Mr. Miyuki Sumitomo, Engineer Manager of Nichia Corporation, witnessed the Monthly Reports as evidenced by his signature on page 2 of Exhibits C, D, and E dated prior to October 14, 2002; and Mr. Keiji Ichinomiya, Development Department Manager of Nichia Corporation, witnessed the Monthly Reports as shown by his signature on page 2 of Exhibits C, D, and E dated prior to October 14, 2002. It should be noted that each of the above named individuals signed page 2 of the identified Monthly Reports prior to its attestation by the respective notary.

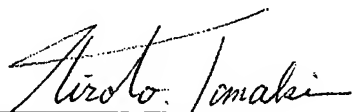
6. In keeping with United States Patent and Trademark Office policy the actual dates appearing in the attached Notebook pages, monthly reports, and this Declaration have been redacted, but we attest that all such dates are earlier in time than October 14, 2002, the earliest possible effective date of the cited references, i.e., the Mueller et al. patent and the Delsing application.

7. Mr. Tomohisa Kishimoto, of the Intellectual Property Department of Nichia Corporation, was in charge of drafting all six priority applications to the '085 application. Mr. Kishimoto is currently a Japanese Patent Attorney of the Legal & Intellectual Property Department of Nichia Corporation. Mr. Kishimoto was asked to draft and file the first priority application (JP 2002-301636) on September 4, 2002 which is prior to the critical date of October 14, 2002 of the cited references. He diligently prepared a draft on September 19, 2002 which was also prior to October 14, 2002, and subsequently diligently finalized and filed the application in the Japan Patent Office on October 16, 2002. Mr. Kishimoto was asked to draft and file the second priority application (JP


2002-301637) on October 4, 2002 which is prior to the critical date of October 14, 2002 of the cited references. He diligently prepared the second priority application which was also filed in the Japan Patent Office on October 16, 2002.

8. We hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements are made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

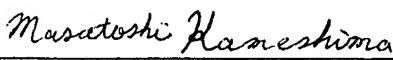
Date: December 6, 2008

Name: 
Hiroto Tamaki
Inventor of '085 Application

Date: December 5, 2008

Name: 
Suguru Takashima
Inventor of '085 Application

Date: December 8, 2008

Name: 
Masatoshi Kameshima
Inventor of '085 Application

Date: December 9, 2008

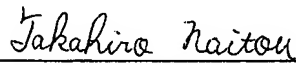
Name: 
Takahiro Naitou
Inventor of '085 Application

EXHIBIT B

④ 丸田工の調査に依るシリコンオキシナイトライド

$$① \quad \text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 = \frac{145.6}{156.28}$$

$$② \quad \text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4 = \frac{252.47}{252.47}$$

$$③ \quad \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2 = \frac{268.94}{268.94}$$

$$④ \quad \text{Ca}_4\text{Si}_4\text{O}_9\text{N}_2 = \frac{444.7}{444.7}$$

④ 混合量計算

・ CERN では、対Ca混晶比 0.02~0.04 (Eu) の輝度
高いので、Eu濃度 = 0.03 とする。

$$① \quad (\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 = 145.6$$

$$20g = 0.1374 \text{ mol}$$

間違 → 組成比の計算に
問題なし

$$\text{Ca} = 0.97 \times 0.1374 = 0.1333 \text{ mol}$$

$$\text{Eu} = 0.03 \times \uparrow = 4.122 \times 10^{-3}$$

$$\text{Si} = 2 \times \uparrow = 0.2748$$

$$\text{O} = 2 \times \uparrow = 0.2748$$

$$\text{Eu}_2\text{O}_3 \text{ 由来の } \text{O} = \frac{3}{2} \times 4.122 \times 10^{-3} = 6.183 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{不足分の } \text{O} = 0.2748 - 6.183 \times 10^{-3} = 0.2686 \text{ mol}$$

$$\text{SiO}_2 \text{ 添加量は } \text{SiO}_2 = \frac{1}{2} \times 0.2686 = 0.1343 \text{ mol}$$

Continued on Page

Read and Understood By

Takeshi Kuma

Signed

Date

王、置 賢人

Signed

Takeshi Kuma 2022.7

Date

PROJECT

Continued from Page

$$\text{Si の不足分} = 0.2798 - 0.1393 = 0.1405 \text{ mol}$$

$$\text{Si}_3\text{N}_4 \text{ 添加量は } \text{Si}_3\text{N}_4 = \frac{1}{3} \times 0.1405 = 0.07337 \text{ mol}$$

• 添加量

Ca_3N_2	=	0.1333	x	$\frac{1}{3}$	x	148.3	=	6.5892
Eu_2O_3	=	4.122×10^{-3}	x	$\frac{1}{2}$	x	352.0	=	0.72552
SiO_2	=	0.2686	x	$\frac{1}{2}$	x	60.09	=	8.0702
Si_3N_4	=	0.1405	x	$\frac{1}{3}$	x	140.3	=	6.5712
							Total	21.862

$$\textcircled{2} (\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_2 \text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4 = 259.2$$

$$20.8 = 0.07716 \text{ mol}$$

Ca =	0.97	x	2	x	0.07716	=	0.1497 mol
Eu =	0.03	x	2	x	↑	=	4.630×10^{-3} mol
Si =	3	x	-	x	↑	=	0.2315 mol
O =	2	x	-	x	↑	=	0.1543 mol

$$\text{Eu}_2\text{O}_3 \text{ 由来の } \text{O} = \frac{3}{2} \times 4.630 \times 10^{-3} = 6.945 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{不足分の } \text{O} = 0.1543 - 6.945 \times 10^{-3} = 0.1474 \text{ mol}$$

$$\text{SiO}_2 \text{ 添加量は } \text{SiO}_2 = \frac{1}{2} \times 0.1474 = 0.07368 \text{ mol}$$

$$\text{Si の不足分} = 0.2315 - 0.07368 = 0.1578 \text{ mol}$$

$$\text{Si}_3\text{N}_4 \text{ 添加量は } \text{Si}_3\text{N}_4 = \frac{1}{3} \times 0.1578 = 0.0526 \text{ mol}$$

Continued on Page

Read and Understood By

Takashima

玉置 寛人

Signed

Date

Signed

Takashima Ken'ichi '03.2.7

Date

・ 添加量

$$\text{Ca}_3\text{N}_2 = 0.1497 \times \frac{1}{3} \times 148.3 = 7.4002$$

$$\text{Eu}_2\text{O}_3 = 4.630 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2} \times 352.0 = 0.81492$$

$$\text{SiO}_2 = 0.1474 \times \frac{1}{2} \times 60.09 = 4.4292$$

$$\text{Si}_3\text{N}_4 = 0.1578 \times \frac{1}{3} \times 140.3 = 7.3802$$

$$\text{TOTAL } 20.029$$

$$\textcircled{3} \quad (\text{Ca}_{0.97} \text{Eu}_{0.03})_3 \text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2 = 278.5$$

$$20.8 = 0.07181 \text{ mol}$$

$$\text{Ca} = 0.97 \times 3 \times 0.07181 = 0.2090 \text{ mol}$$

$$\text{Eu} = 0.03 \times 3 \times \uparrow = 6.463 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Si} = 2 \times - \times \uparrow = 0.1436 \text{ mol}$$

$$\text{O} = 4 \times - \times \uparrow = 0.2872 \text{ mol}$$

$$\text{Eu}_2\text{O}_3 \text{ 由来の } \text{O} = \frac{3}{2} \times 6.463 \times 10^{-3} = 9.695 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{不足分の } \text{O} = 0.2872 - 9.695 \times 10^{-3} = 0.2775 \text{ mol}$$

$$\text{SiO}_2 \text{ 添加量は } \text{SiO}_2 = \frac{1}{2} \times 0.2775 = 0.1388 \text{ mol}$$

$$\text{Siの不足分} = 0.1436 - 0.1388 = 4.8 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Si}_3\text{N}_4 \text{ 添加量は } \text{Si}_3\text{N}_4 = \frac{1}{3} \times 4.8 \times 10^{-3} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Continued on Page

Read and Understood By

王置 賢人

Takahima

Signed

Date

Signed

Takahima, Kenji 03.27

Date

PROJECT

Continued from Page

・添加量

$$\begin{array}{rclclclcl}
 \text{Ca}_3\text{N}_2 & = & 0.2091 & \times & \frac{1}{3} & \times & 148.3 & = & 10.342 \\
 \text{Eu}_2\text{O}_3 & = & 6.463 \times 10^{-3} & \times & \frac{1}{2} & \times & 352.0 & = & 1.1372 \\
 \text{SiO}_2 & = & 0.1388 & \times & \frac{1}{2} & \times & 60.09 & = & 4.1702 \\
 \text{Al}_3\text{N}_4 & = & 4.8 \times 10^{-3} & \times & \frac{1}{3} & \times & 140.3 & = & 0.22452 \\
 & & & & & & \text{Total} & & 15.872
 \end{array}$$

$$④ (\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_4 \text{Si}_4 \text{O}_9 \text{N}_2 = 458.1$$

$$20g = 0.04366 \text{ mol}$$

$$\begin{array}{rclclclcl}
 \text{Ca} & = & 0.97 & \times & 4 & \times & 0.04366 & = & 0.1697 \text{ mol} \\
 \text{Eu} & = & 0.03 & \times & 4 & \times & \uparrow & = & 5.239 \times 10^{-3} \text{ mol} \\
 \text{Si} & = & 4 & \times & - & \times & \uparrow & = & 0.1746 \text{ mol} \\
 \text{O} & = & 9 & \times & - & \times & \uparrow & = & 0.3929 \text{ mol}
 \end{array}$$

$$\text{Eu}_2\text{O}_3 \text{ 由来の O} = \frac{3}{2} \times 5.239 \times 10^{-3} = 7.859 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{不足分の O} = 0.3929 - 7.859 \times 10^{-3} = 0.3850 \text{ mol}$$

$$\text{SiO}_2 \text{ 添加量は } \text{SiO}_2 = \frac{1}{2} \times 0.3850 = 0.1925 \text{ mol}$$

$$\text{Si の不足分} = 0.1746 - 0.1925 = -0.01790 \text{ mol}$$

↓
Si 過剰だが、とりあらず
= 欠け成

・添加量

$$\begin{array}{rclclclcl}
 \text{Ca}_3\text{N}_2 & = & 0.1694 & \times & \frac{1}{3} & \times & 148.3 & = & 8.3742 \\
 \text{Eu}_2\text{O}_3 & = & 5.239 \times 10^{-3} & \times & \frac{1}{2} & \times & 352.0 & = & 0.92212 \\
 \text{SiO}_2 & = & 0.1925 & \times & \frac{1}{2} & \times & 60.09 & = & 5.7842 \\
 & & & & & & \text{Total} & & 15.082
 \end{array}$$

Continued on Page

Read and Understood By

S. Takashima

玉置 寛人

Signed

Date

Signed

Takashima, Hisaaki 2023.2.7

Date

① 原料

② 焼成試料

① $(Ca_{0.97}Eu_{0.03})Si_2O_2N_2$ ② $(Ca_{0.97}Eu_{0.03})_2Si_3O_{12}N_4$

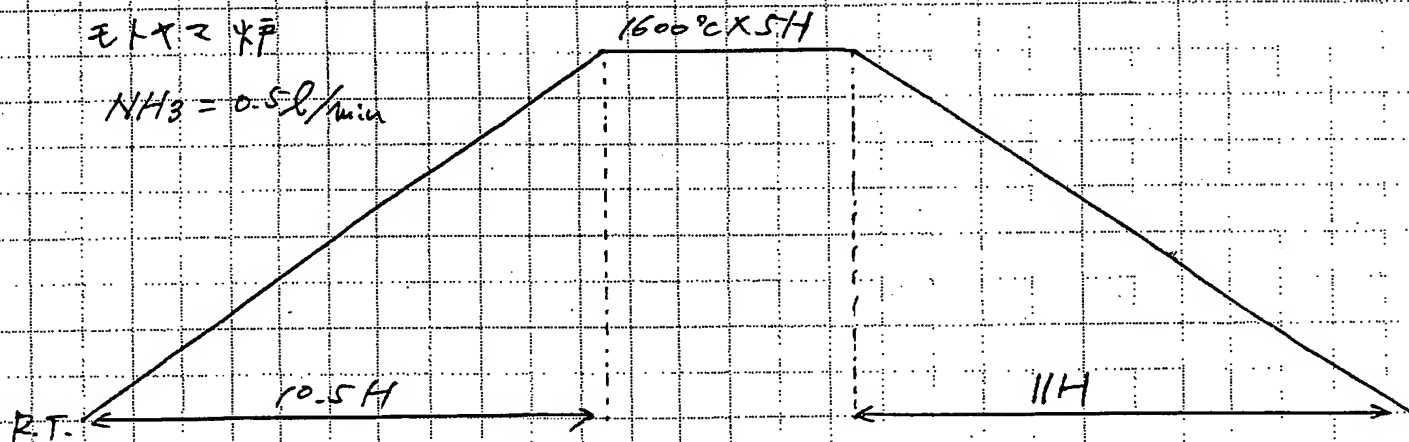
③ 原料

	①	②
Ca_3N_2	6.589	7.460
Eu_2O_3	0.7255	0.8149
SiO_2	8.070	9.429
Si_3N_4	6.571	7.380
Total	21.96	20.02

TCIPON-1

④ 焼成 1° 9 - >

モルタル 炉

 $NH_3 = 0.5 \text{ l/min}$ 

7/2 22:20

78°C START

7/4 8:13

10:33

 $80^\circ C N_2 = 0.5 \text{ l/min}$

79°C

何枚のボルトを圧下して 取出

 $NH_3 = 0.3 \text{ l/min}$

Continued on Page

Read and Understood By

王置 寛人

Signed

Date

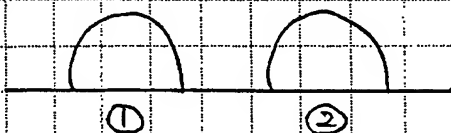
Signed Toshiyuki Idemitsu 08.27 Date

PROJECT

Continued From Page

⑧ 仕込み

(炉奥)



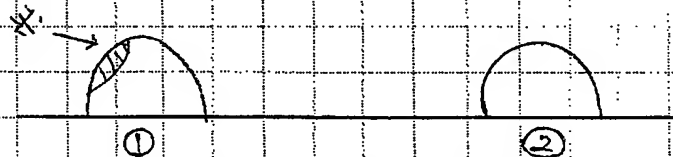
⑨ 仕込量

$$①: 24.1 - 2.6 = 21.5g$$

$$②: 22.2 - 2.5 = 19.7g$$

⑩ 取出し時外觀

(炉奥)

NH₃

① • Body Color = 黄色

• EX = 253.7, 365nm で黄色発光 (EX = 365nm で輝度高い)

NH₃のせい? →• ※ で EX = 253.7, 365nm とともに発光なし (若干赤色発光)
→ 硬すぎて分離不能② • 体積が小さい → CLISON-1 の半分位
→ めちゃくちゃ硬い → 粉碎不能 → 実用的にはなし
→ PBNにはリ付いて、PBNからはがれた → 分離不能• 表面の Body Color = くすんだ黄色 → 発光なし (EX = 365)
内部の " " = 赤 → 赤色発光
EX = 365nm で輝度高い

Continued on Page

Read and Understood By

S. Takashima

Signed

Date

玉置 寛人

Signed Toshiyuki Taira '03.2.7

Date

PROJECT _____

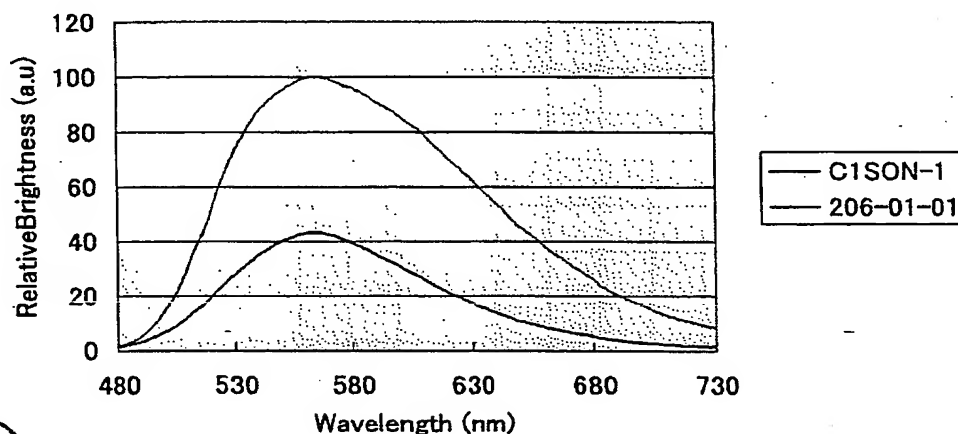
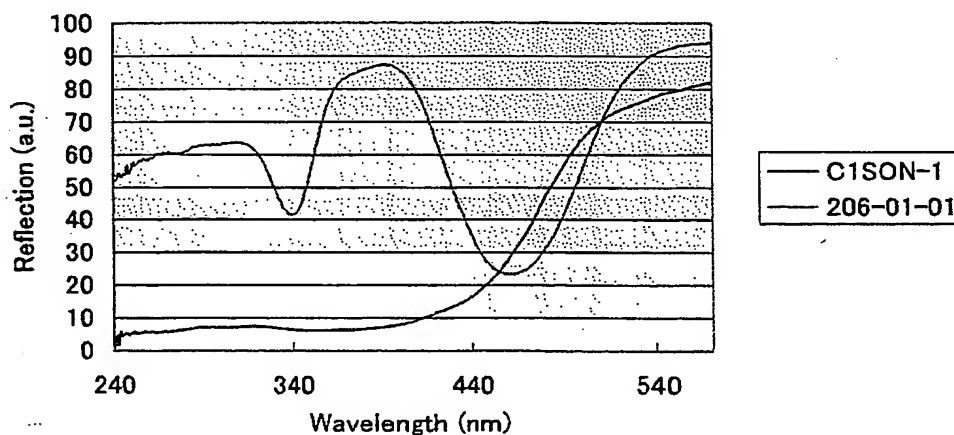
Continued From Page _____

Brightness

lotno	std	x	y	ly	eng	qnt
C1SON-1	206-01-01	0.439	0.542	39.3	35.2	34.4

温度特性

lotno	std	x	y	ly	eng	qnt
C1SON-1 RT EX=460nm	C1SON-1 RT EX=460nm	0.448	0.533	100.0	100.0	100.0
C1SON-1 50C	C1SON-1 RT EX=460nm	0.445	0.534	93.8	94.2	94.1
C1SON-1 100C	C1SON-1 RT EX=460nm	0.438	0.538	71.6	72.8	72.7
C1SON-1 150C	C1SON-1 RT EX=460nm	0.431	0.539	39.3	41.1	40.9
C1SON-1 200C	C1SON-1 RT EX=460nm	0.421	0.536	13.8	15.1	15.1
C1SON-1 250C	C1SON-1 RT EX=460nm	0.409	0.526	5.1	6.0	6.0
C1SON-1 300C	C1SON-1 RT EX=460nm	0.389	0.510	2.3	3.1	3.1
C1SON-1 35C	C1SON-1 RT EX=460nm	0.448	0.533	97.3	97.4	97.4

(Ca_{0.97}Eu_{0.03})Si₂O₂N₂ 発光スペクトル (EX=460nm)(Ca_{0.97}Eu_{0.03})Si₂O₂N₂ 反射スペクトル

Continued on Page _____

Read and Understood By

王 貴 人

Signed

Date

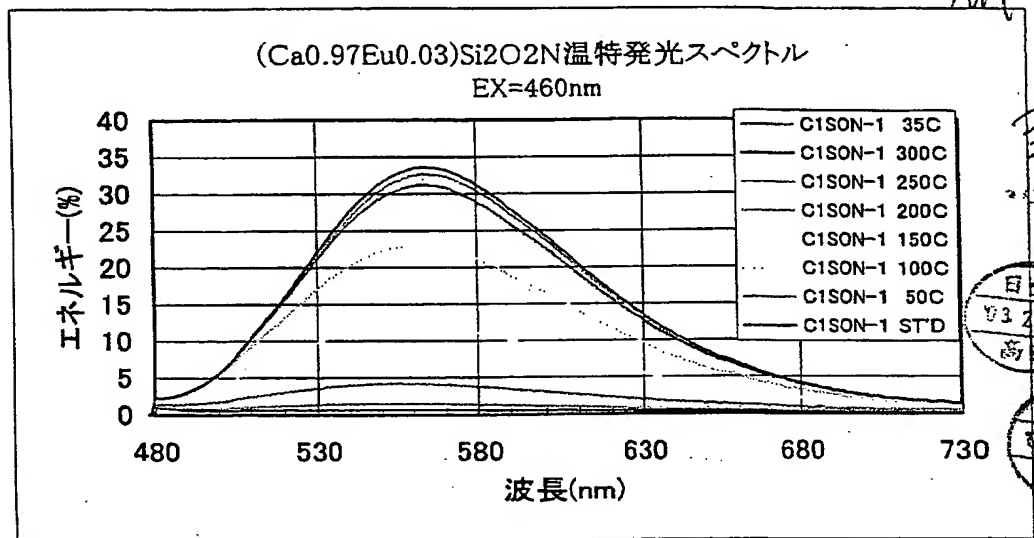
Signed

Toshiguchi Tetsu '03.27

Date

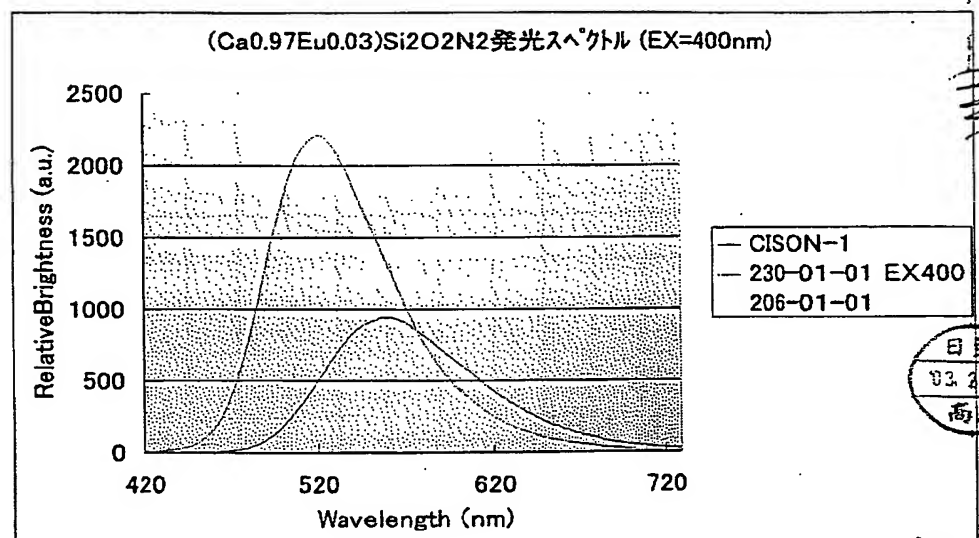
PROJECT

Continued from Page



EX = 400nm 黄色発光

STD = NP 230



Read and Understood By

玉置 寛人

Signed

Date

Signed

Toshinori Hirai '03. 2. 7

Date

(Sr_{0.475}Ca_{0.475}Ce_{0.05})SiN_{7.5} Si/M=1 TMC PN-5

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr ₃ N ₂	290.9	3	0.475	46.056	7.375
Ca ₃ N ₂	148.3	3	0.475	23.4745	3.759
CeO ₂	172.1	1	0.05	8.605	1.378
Si ₃ N ₄	140.3	3	1	46.77	7.489
Total	-	-	2	124.9055	20.000

(Sr_{0.475}Ca_{0.475}Ce_{0.05})₂Si₅N₈ Si/M=2.5 TMC PN-6

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr ₃ N ₂	290.9	3	0.95	92.112	4.722
Ca ₃ N ₂	148.3	3	0.95	46.949	2.407
CeO ₂	172.1	1	0.1	17.21	0.882
Si ₃ N ₄	140.3	3	5	233.85	11.989
Total	-	-	7	390.121	20.000

(Sr_{0.475}Ca_{0.475}Ce_{0.05})Si₄N_{7.6} Si/M=4 TMC PN-7

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr ₃ N ₂	290.9	3	0.475	46.056	3.473
Ca ₃ N ₂	148.3	3	0.475	23.4745	1.770
CeO ₂	172.1	1	0.05	8.605	0.649
Si ₃ N ₄	140.3	3	4	187.08	14.108
Total	-	-	5	265.2155	20.000

(Sr_{0.475}Ca_{0.475}Ce_{0.05})Si_{5.5}N_{8.8} Si/M=5.5 TMC PN-8

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr ₃ N ₂	290.9	3	0.475	46.056	2.747
Ca ₃ N ₂	148.3	3	0.475	23.4745	1.400
CeO ₂	172.1	1	0.05	8.605	0.513
Si ₃ N ₄	140.3	3	5.5	257.235	15.340
Total	-	-	6.5	335.3705	20.000

(Sr_{0.475}Ca_{0.475}Ce_{0.05})Si₇N₁₀ Si/M=7 TMC PN-9

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr ₃ N ₂	290.9	3	0.475	46.056	2.271
Ca ₃ N ₂	148.3	3	0.475	23.4745	1.158
CeO ₂	172.1	1	0.05	8.605	0.424
Si ₃ N ₄	140.3	3	7	327.39	16.146
Total	-	-	8	405.5255	20.000

(Sr_{0.95}Ce_{0.05})₂Si₅N₈ Sr/Ca=10/0 TMC PN-4

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr ₃ N ₂	290.9	3	1.9	184.224	8.465
CeO ₂	172.1	1	0.1	17.21	0.791
Si ₃ N ₄	140.3	3	5	233.85	10.745
-	-	-	7	435.284	20.000

(Sr_{0.285}Ca_{0.665}Ce_{0.05})₂Si₅N₈ Sr/Ca=3/7 TMC PN-3

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr ₃ N ₂	290.9	3	0.57	55.2672	2.971
Ca ₃ N ₂	148.3	3	1.33	65.7286	3.533
CeO ₂	172.1	1	0.1	17.21	0.925
Si ₃ N ₄	140.3	3	5	233.85	12.571
-	-	-	7	372.0558	20.000

Doc. No. _____
 Intin. From Page _____

日垂
03.2.0
高島

日垂
03.2.07
高島

Sr/Ca=7/3 TMC PN-2

(Sr_{0.665}Ca_{0.285}Ce_{0.05})₂Si₅N₈

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr ₃ N ₂	290.9	3	1.33	128.9568	6.319
Ca ₃ N ₂	148.3	3	0.57	28.1694	1.380
CeO ₂	172.1	1	0.1	17.21	0.843
Si ₃ N ₄	140.3	3	5	233.85	11.458
-	-	-	7	408.1862	20.000

Sr/Ca=0/10 TMC PN-1

(Ca_{0.95}Ce_{0.05})₂Si₅N₈

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Ca ₃ N ₂	148.3	3	1.9	93.898	5.444
CeO ₂	172.1	1	0.1	17.21	0.998
Si ₃ N ₄	140.3	3	5	233.85	13.558
-	-	-	7	344.958	20.000

Continued on Page

[Signature]
 Signed _____

Date _____

Read and Understood By

玉置 寛人

Signed *Toshiyuki Terai* 03.2.7 Date _____

PROJECT

Continued from Page

(Ca0.97, Eu0.03)Si2O0.5N3 TC150N-12

Ca3N2	6.4084 g
Eu2O3	0.7057 g
SiO2	1.8270 g
Si3N4	11.0785 g
ToTal	20.020 g

(Sr0.97, Eu0.03)Si2O0.5N3 TS150N

Sr3N2	9.6094 g
Eu2O3	0.5394 g
SiO2	1.3966 g
Si3N4	8.4689 g
ToTal	20.014 g

(Ca0.97, Eu0.03)Si2O1N2.7 TC150N-13

Ca3N2	6.2689 g
Eu2O3	0.6903 g
SiO2	3.7513 g
Si3N4	9.3088 g
ToTal	20.019 g

(Sr0.97, Eu0.03)Si2O1N2.7 TS150N

Sr3N2	9.448692 g
Eu2O3	0.53041 g
SiO2	2.882392 g
Si3N4	7.15272 g
ToTal	20.014 g

(Ca0.97, Eu0.03)Si2O2N2 TC150N-14

Ca3N2	6.0074 g
Eu2O3	0.6615 g
SiO2	7.3589 g
Si3N4	5.9909 g
ToTal	20.019 g

(Sr0.97, Eu0.03)Si2O2N2 TS150N

Sr3N2	9.1428 g
Eu2O3	0.5132 g
SiO2	5.7096 g
Si3N4	4.6482 g
ToTal	20.014 g

(Ca0.97, Eu0.03)Si2O4N0.67 TC150N-15

Ca3N2	5.5448 g
Eu2O3	0.6106 g
SiO2	13.7407 g
Si3N4	0.1217 g
ToTal	20.018 g

(Sr0.97, Eu0.03)Si2O4N0.67 TS150N

Sr3N2	8.5869 g
Eu2O3	0.4820 g
SiO2	10.8483 g
Si3N4	0.0961 g
ToTal	20.013 g

日亜

03.2.07

高島

Continued on Page

Read and Understood By

王置寛人

Signed

Date

Signed

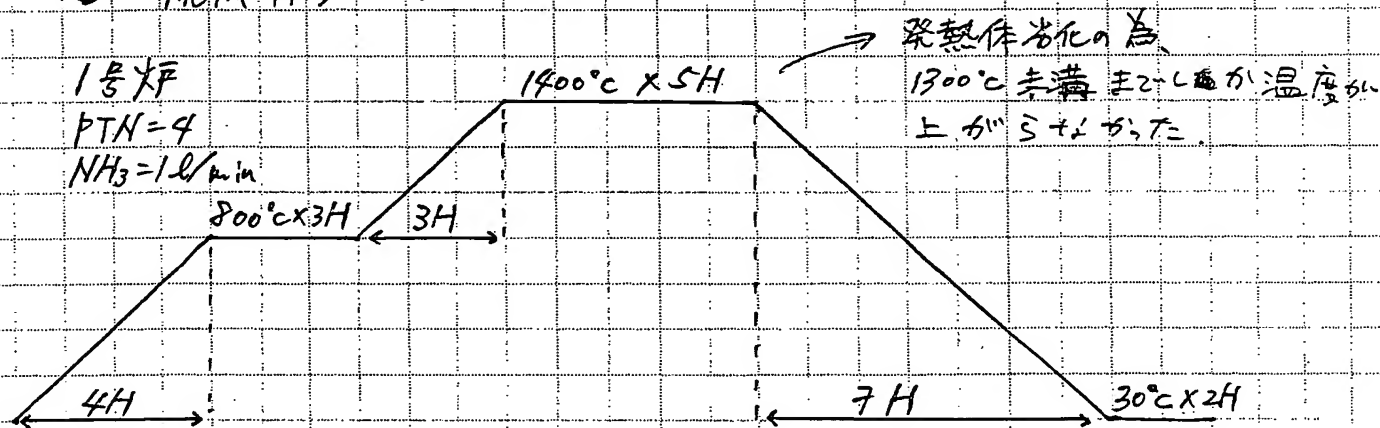
Toshigaki Tokiwa 03.2.7 Date

④ 目的

- Pr, Ca, Sr, Nd:Ce の Pr, Ca/Nd 比を変更して特性確認
- $(\text{Pr, Ca})_2\text{Si/Nd:Ce}$ の Pr/Ca 比を変更して特性確認

④ 原料 → 4410-J 参照

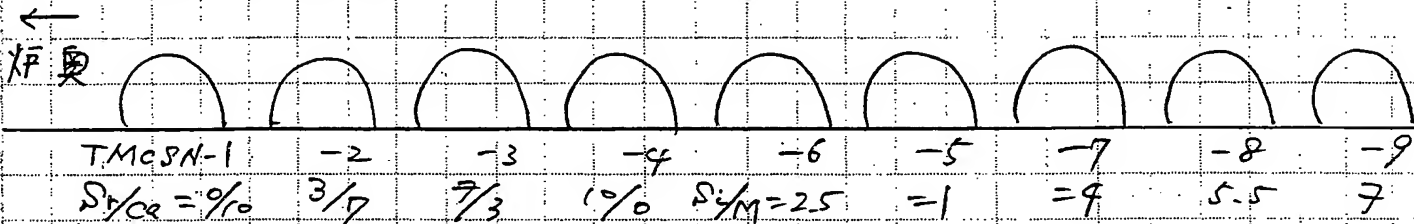
④ 焼成パターン



7/18 20:24 START
32, 33, 34, 35°C

7/20 10:22 取込
33, 34, 35°C

④ 仕込み



Continued on Page

Signed T. Yamada

Signed

Read and Understood By

王置寛人

Date

Signed Toshiyuki Wakisaka '03.2.7 Date

PROJECT

Continued From Page

④ 仕込量

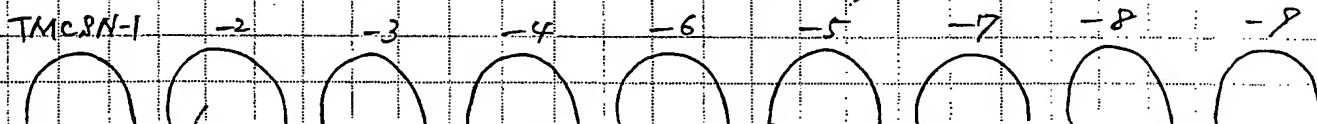
TMCSN-1	:	22.1	-	2.5	=	19.6	2
-2	:	22.1	-	2.7	=	19.4	
-3	:	22.0	-	2.4	=	19.6	
-4	:	22.0 22.0	-	2.4	=	19.6	
-5	:	22.0	-	2.2	=	19.8	
-6	:	22.0	-	2.5	=	19.5	
-7	:	22.0	-	2.5	=	19.5	
-8	:	22.1	-	2.5	=	19.6	
-9	:	22.0	-	2.4	=	19.6	

④ 取出し時外観

④ 取出し時外観

NH3臭 かなり強い

不足



青発光粒子と緑発光粒子が主

Body Color

EX = 253.7nm

EX = 365nm

TMCSN-1	:	薄茶色	青色発光	僅かに青色発光
-2	:	薄緑色	Green発光	僅かにGreen発光
-3	:	"	3分内1番明い	僅かにGreen発光
-4	:	くもった白	他2分は同じ位	発光無し
-5	:	茶色	発光無し	発光無し
-6	:	薄緑色	Green発光	僅かにGreen発光
-7	:	くもった白	段々弱くなる	段々弱くなる
-8	:	"	↓	→ 発光無し
-9	:	"	↓	→ "

④ 収量

TMCSN-1	:	表面	内部	
-1	:	5.4	12.9	= 18.3
-2	:	7.5	11.7	= 19.2
-3	:	8.0	11.6	= 19.6
-4	:	9.9	10.3	= 20.2

Continued on Page

Read and Understood By

玉置 寛人

Signed

Date

Signed Toshiyuki Wada 2012.2.7

Date

④ 目的

オキシタイトに Eu と共に Mn を共付活し、特性を確認する。

④ 目的組成

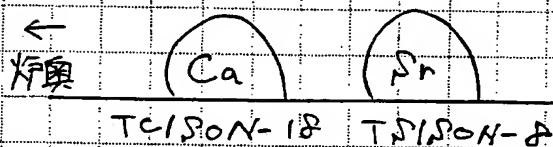
• $(Ca_{0.94}Eu_{0.03}Mn_{0.03})Si_2O_2N_2$ TCISON-18

• $(Sr_{0.94}Eu_{0.03}Mn_{0.03})Si_2O_2N_2$ TSISON-8

④ 混合量

	TCISON-18	TSISON-8
Ca_3N_2	5.804	—
Si_3N_4	6.145	4.808
SiO_2	7.112	5.558
Eu_2O_3	0.6595	0.2227
MnO_2	0.3258	0.2547
Sr_3N_2	—	8.902

④ 仕込み



④ 仕込み量

• TCISON-18 : 22.2 - 2.8 = 19.4g

• TSISON-8 : 21.9 - 2.7 = 19.2g

Continued on Page

Read and Understood By

王 置 寛 人

Signed

Date

Signed

Toshiyuki Kawai '03.2.7

Date

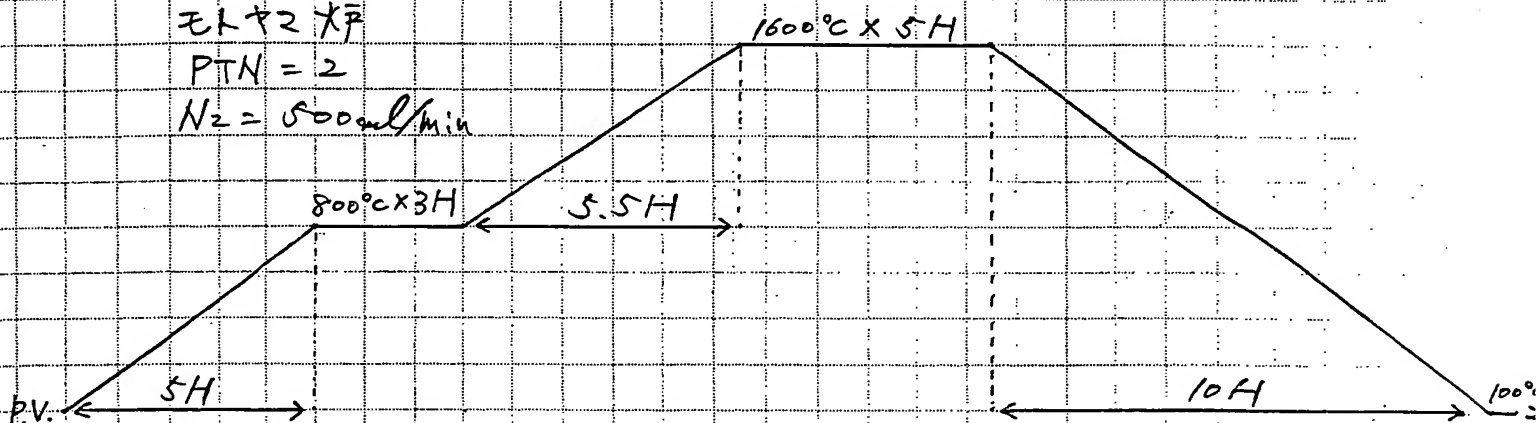
PROJECT

Continued From Page

㊦ 焼成パターン

モトヤ2 X P

PTN = 2

 $N_2 = 500 \text{ ml/min}$ 

7/29 14:54

79°C START

7/31 9:09

93°C 取出し

㊦ 取出し時外觀

㊦ 収量

TCISON-18 = 17.82

TSISON-8 = 18.32

・ TCISON-18

ガラス化傾向有り → 非常に硬いか、乳バチで粉砕可能

Body color = 濃い黄色

表面まで均一に焼成できている (但し、非常に硬くて茶色い部分
がごく微量有り)

・ TSISON-8

ガラス化傾向有り → 非常に硬いか、乳バチで粉砕可能

Body color = 濃い緑 (Mn無し品より濃い感じ)

表面まで均一に焼成できている (但し、非常に硬くて茶色い部分
がごく微量有り)

Continued on Page

Read and Understood By

王貴人

Signed

Date

Signed

Toshimichi Nakano 103.2.7

Date

④ 目的

母体 = Mg 混晶 C、各種特性を確認す。

TCISON-22

TCISON-21

④ 原料

Ca_{0.97}Eu_{0.03}Si₂O₂N₂ TCISON-20

Ca ₃ N ₂	6.0074 g
Eu ₂ O ₃	0.6615 g
SiO ₂	7.3589 g
Si ₃ N ₄	5.9909 g
ToTal	20.0187 g

Ca_{0.87}Mg_{0.1}Eu_{0.03}Si₂O₂N₂

Ca ₃ N ₂	5.4400 g
Eu ₂ O ₃	0.6679 g
SiO ₂	7.4300 g
Si ₃ N ₄	6.0470 g
Mg ₃ N ₂	0.4259 g

Sr_{0.97}Eu_{0.03}Si₂O₂N₂ TSISON-10

Sr ₃ N ₂	9.1428 g
Eu ₂ O ₃	0.5132 g
SiO ₂	5.7096 g
Si ₃ N ₄	4.6482 g
ToTal	20.0139 g

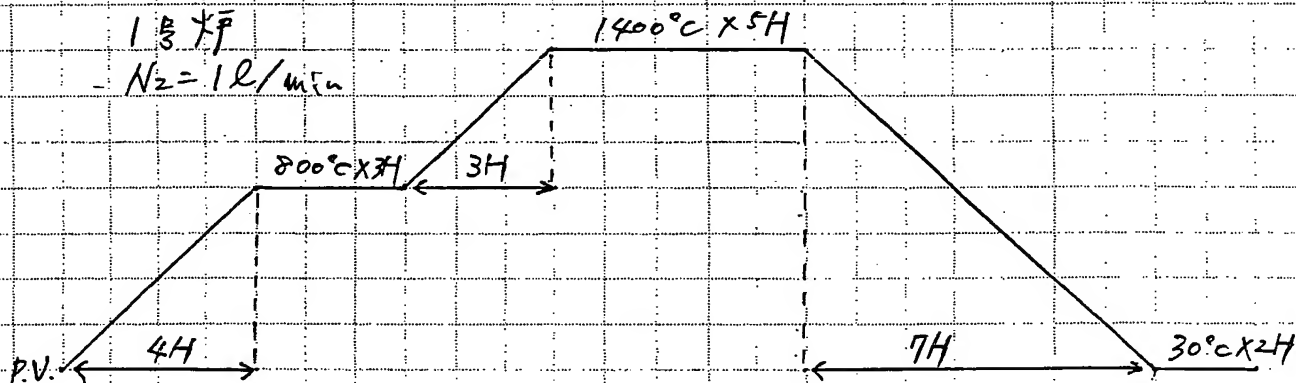
Sr_{0.87}Mg_{0.1}Eu_{0.03}Si₂O₂N₂

Sr ₃ N ₂	8.4610 g
Eu ₂ O ₃	0.5296 g
SiO ₂	5.8920 g
Si ₃ N ₄	4.7980 g
Mg ₃ N ₂	0.3377 g

日産
03.2.07
西島

TSISON-14

④ 焼成パターン



8/2 20:03 START

36, 36, 37°C

④ 仕込み

TSISON-10 TSISON-11 TCISON-21 TCISON-26

Continued on Page

Read and Understood By

王置寛人

Signed

Date

Signed

Toshikazu Imai 03.2.07

Date

Continued From Page

TC/SON	- 20	:	22.1	-	2.8	=	19.3	g
	- 21	:	22.1	-	2.7	=	19.4	g
TS/SON	- 10	:	22.3	-	3.3	=	19.0	g
	- 11	:	22.1	-	2.9	=	19.2	g

TCL 50N-20

11-105151

TC/POH-21

T-1150N-10

(c)

254

 CaMg

Ca

灰色部分+薄黃色部分

色黃

Body Color

黃綠

録

人元豐

顏色深光

黃子飛

綜考文

经济史

$$EX = 365 \text{ km}$$

↓ 矢下に低く

$$E_X = 253.7 \text{ nm}$$

表面の反色非架光粒子

その他

Body Color がまは“で”
明らか(=湿度不足

表頭(青色)袋衣粒子有

क्रि

93. 2.07

高島

Continued on Page 5

Read and Understood By

Signed

Date

Signed

Toshizuki Tōrai Date 103.2

Date _____

PROJECT

Continued From Page

(Ca0.97, Eu0.03)Si2O2N2 Tc1PON-2

添加量	
Ca3N2	6.0074 g
Eu2O3	0.6615 g
SiO2	7.3589 g
Si3N4	5.9909 g
ToTal	20.019 g

(Sr0.475, Ca0.475, Ce0.05)2Si5N8

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr3N2	290.9	3	0.95	92.112	4.722
Ca3N2	148.3	3	0.95	46.949	2.407
CeO2	172.1	1	0.1	17.21	0.882
Si3N4	140.3	3	5	233.85	11.989
-	-	-	7	390.121	20.000

(Ca0.94, Eu0.06)Si2O2N2 Tc1PON-3

Ca3N2	5.7017 g
Eu2O3	1.2957 g
SiO2	7.0414 g
Si3N4	5.9966 g
ToTal	20.035 g

(Sr0.45, Ca0.45, Ce0.1)2Si5N8

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr3N2	290.9	3	0.9	87.264	4.363
Ca3N2	148.3	3	0.9	44.478	2.224
CeO2	172.1	1	0.2	34.42	1.721
Si3N4	140.3	3	5	233.85	11.692
-	-	-	7	400.012	20.000

(Ca0.91, Eu0.09)Si2O2N2 Tc1PON-4

Ca3N2	5.4083 g
Eu2O3	1.9044 g
SiO2	6.7368 g
Si3N4	6.0021 g
ToTal	20.052 g

(Sr0.4, Ca0.4, Ce0.2)2Si5N8

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr3N2	290.9	3	0.8	77.568	3.696
Ca3N2	148.3	3	0.8	39.536	1.884
CeO2	172.1	1	0.4	68.84	3.280
Si3N4	140.3	3	5	233.85	11.141
-	-	-	7	419.794	20.000

(Ca0.88, Eu0.12)Si2O2N2 Tc1PON-5

Ca3N2	5.1265 g
Eu2O3	2.4889 g
SiO2	6.4441 g
Si3N4	6.0074 g
ToTal	20.067 g

(Ca0.97, Eu0.03)Si2O2N2

添加量	
Ca3N2	6.0074 g
Eu2O3	0.6615 g
SiO2	7.3589 g
Si3N4	5.9909 g
ToTal	20.019 g

(Ca0.88, Eu0.12)Si2O2N2

Ca3N2	5.1265 g
Eu2O3	2.4889 g
SiO2	6.4441 g
Si3N4	6.0074 g
ToTal	20.067 g

(Sr0.97Eu0.03)Si2O2N2 Tc1PON-1

添加量	
Sr3N4	9.140 g
Eu2O3	0.513 g
SiO2	5.709 g
Si3N4	4.649 g
ToTal	20.011 g

(Sr0.485Ca0.485Eu0.03)Si2O2N2

添加量	
Ca3N2	2.625 g
Sr3N4	5.150 g
Eu2O3	0.250 g 0.249g
SiO2	6.433 g
Si3N4	5.233 g
ToTal	19.691 g

Continued on Page

Read and Understood By

王置 寛人

Signed

Date

Signed

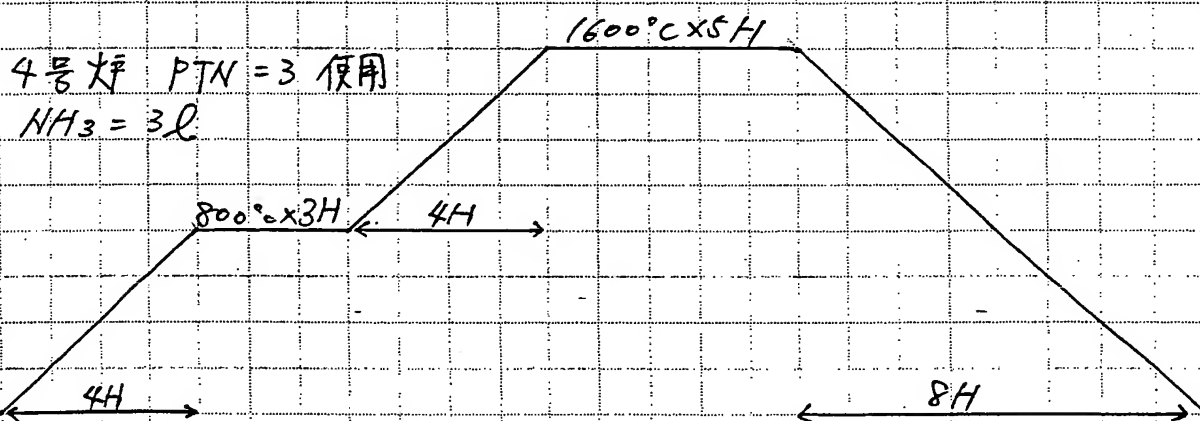
Toshiyuki Wada 03.2.7

④ 原料 → 17th - 31, 33th - 31 参照

④ 焼成試料

- $(Ca_{1-x} Eu_x) Si_2 O_2 N_2$ $x = 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$
- $(Sr_{1-\frac{x}{2}} Ca_{1-\frac{x}{2}} Ce_x) Si_5 N_8$ $x = 0.05, 0.1, 0.2$
- $(Sr_{0.475} Ca_{0.475} Ce_{0.05}) (Si_{0.96} Al_{0.036})_5 N_8$

④ 焼成プログラム



7/10 11:48

76, 79, 78°C START

④ Lot #

• CISON - 2
2
- 5

• ACCSN - 2
2
- 5

Continued on Page

Read and Understood By

王置寛人

Signed

Date

Signed

Takashi Wada 103.2.27

Date

PROJECT

Continued From Page

④ 取出し時外観

• CISON-2 (Eu 0.03) → 表面に白色物質 (青～緑発光)
他の3ヶに比べて Body Color 薄い

• -3 (Eu 0.06)

• -4 (Eu 0.09)

• -5 (Eu 0.12)

• Body Color = 黄色 (段々濃い)
(表面の Body Color = 濃い黄色)

• 表面に赤色発光粒子有り
(段々少くなる)

• SCCSN-2 (Ce 0.05)

• -3 (Ce 0.1)

• -4 (Ce 0.2)

• -5 (Ce 0.05, AL)

• Body Color = 黄土色 (段々黄色くなる)

• 茶色の斑点有り (混合不足?)

• EX = 253.7, 365nm で黄色発光 (強度同じ)
(表面に赤色発光粒子有り)

EX =
253.7nm
365nm
2-黄色発
365nmが
強い

EX = 253.7nm
365nm

でしかだけ
表面青色発光

↓
= 5S側が炉奥

↓
= しかだけ NH₃ の当たらない方向に灰色無発光粒子有り

④ 収量

		内部		表面	
• CISON	-2	6.6	+	11.0	= 17.62
•	-3	3.9	+	13.8	= 17.72
•	-4	4.2	+	13.0	= 17.22
•	-5	3.3	+	14.7	= 18.02
• SCCSN	-2	9.1	+	9.6	= 18.72
•	-3	8.5	+	9.9	= 18.42
•	-4	4.2	+	14.3	= 18.52
•	-5	12.8	+	6.4	= 19.22

Continued on Page

Read and Understood By

Takashima

Signed

Date

王 置 賢 人

Signed

Toshinori Watanabe 103.2.7

Date

オキシナイトライド Phos.

$MgSi_2O_2N_2:Eu$, $BaSi_2O_2N_2:Eu$ 焼成

● 目的

$MgSi_2O_2N_2:Eu$, $BaSi_2O_2N_2:Eu$ を焼成し、新規 Phos.
としての特性を確認する。

● 原料

$Mg_{0.97}Eu_{0.03}Si_2O_2N_2$

Mg ₃ N ₂	4.526
Eu ₂ O ₃	0.7318
Si ₃ N ₄	6.627
SiO ₂	8.142
Total	20.0268

TMGISON-1



$Ba_{0.97}Eu_{0.03}Si_2O_2N_2$

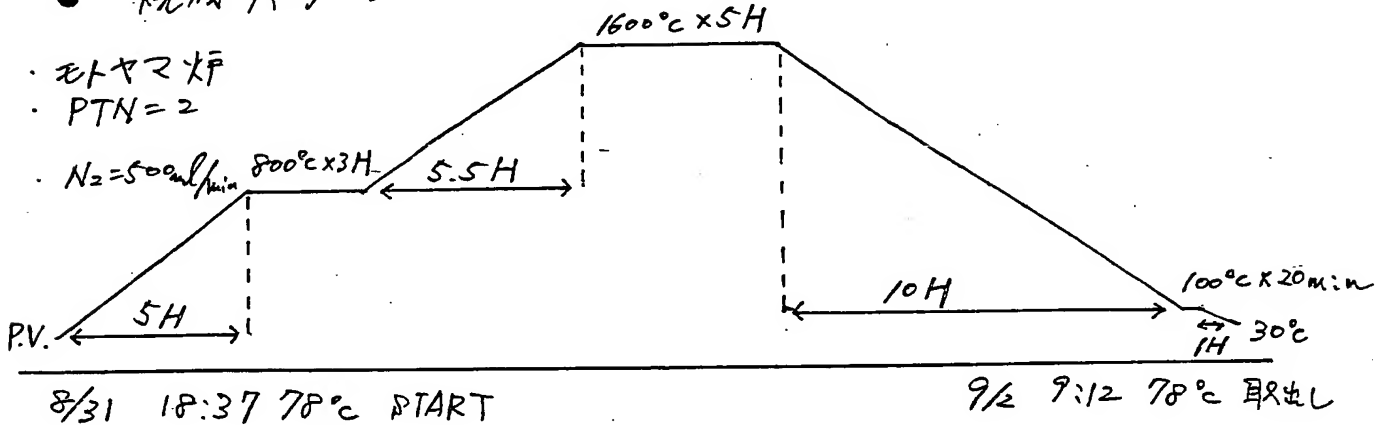
Ba ₃ N ₂	11.20
Eu ₂ O ₃	0.4159
Si ₃ N ₄	3.765
SiO ₂	4.627
Total	20.0079

TBAISON-1

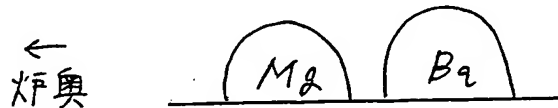


● 焼成パターン

- モトヤマ 炉
- PTN=2



● 仕込み



● 仕込み量

$$TMGISON-1 : 22.2 - 2.5 = 19.7g$$

$$TBAISON-1 : 22.2 - 2.4 = 19.8g$$

Suparna Takashima

玉置 貴人
Takashi Takamochi 2003.2.8
Takashi Takamochi

● 取出し時外観

TMG / DON-1 (M2)

TBA / DON-1 (B2)

• Body Color

薄い黄工色

くすんだ黄色

• EX = 253.7nm

Body Color 白い一部分だけ

非発光粒子と緑色発光粒子が混在

↑
輝度同等
↓

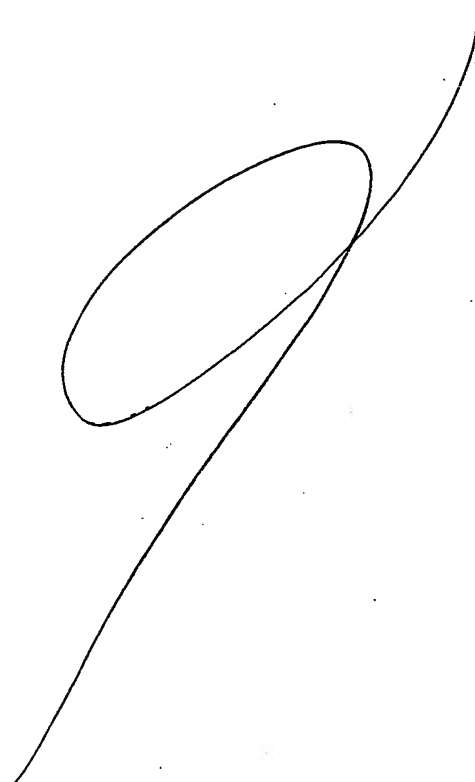
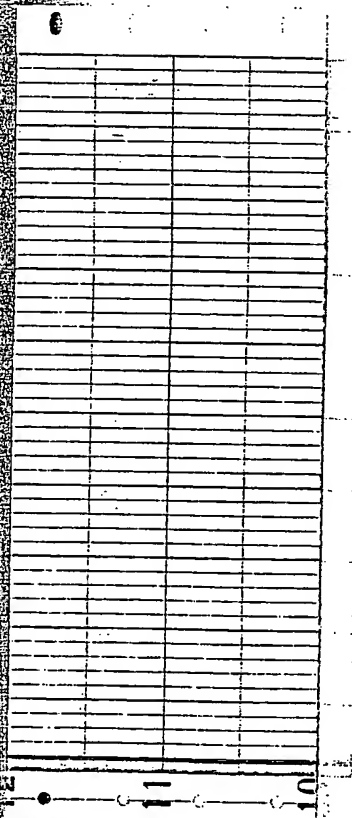
木色発光

↓
Body Color 2 判別不能

• EX = 365nm

同上

同上



Invested

Siguru Takashima

玉置寛人

Takashi Takashima

2003.2.8

40

EXHIBIT B1

②

Silicon oxynitrides investigated by MARUTA

①	Ca $\text{Ca Si}_2 \text{O}_2 \text{N}_2$	=	145.6	156.28
②	$\text{Ca}_2 \text{Si}_3 \text{O}_2 \text{N}_4$	=	257.7	252.49
③	$\text{Ca}_3 \text{Si}_2 \text{O}_4 \text{N}_2$	=	278.5	268.94
④	$\text{Ca}_4 \text{Si}_4 \text{O}_9 \text{N}_2$	=	458.7	444.7

②

Calculation of mix amount

In CESN, since the brightness is high when the molar ratio of Eu with respect to Ca is 0.02-0.04, the Eu concentration is set to 0.03.

$$\textcircled{1} \quad (\text{Ca}_{0.97} \text{Eu}_{0.03}) \text{Si}_2 \text{O}_2 \text{N}_2 = \underline{195.6}$$

(mistake)

There is no problem
in calculation of the
composition ratio.

$$20g = 0.1374 \text{ mol}$$

Ca	=	0.97	x	0.1374	=	0.1333 mol
Eu	=	0.03	x	↑	=	4.122×10^{-3}
N ₂	=	2	x	↑	=	0.2748
O	=	2	x	↑	=	0.2748

$$\text{O derived from Eu}_2\text{O}_3: \quad \text{O} = \frac{3}{2} \times 4.122 \times 10^{-3} = 6.183 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Deficient O:} \quad \text{O} = 0.2748 - 6.183 \times 10^{-3} = 0.2686 \text{ mol}$$

$$\text{Addition amount of SiO}_2: \quad \text{SiO}_2 = \frac{1}{2} \times 0.2686 = 0.1343 \text{ mol}$$

Continued on Page

Read and Understood By

T. Ichikawa

Signed

Date

王. 置. 寛人

Signed Tachibana Kenji 6.2.27

Date

Deficient Si

$$= 0.2798 - 0.1393 = 0.1405 \text{ mol}$$

Addition amount of Si_3N_4 :

$$\text{Si}_3\text{N}_4 = \frac{1}{3} \times 0.1405 = 0.07337 \text{ mol}$$

• Addition amount

Ca_3N_2	=	0.1333	x	$\frac{1}{3}$	x	148.3	=	6.5892
Eu_2O_3	=	4.122×10^{-3}	x	$\frac{1}{2}$	x	3520	=	0.7255×10^{-3}
SiO_2	=	0.2686	x	$\frac{1}{2}$	x	60.09	=	8.070
Si_3N_4	=	0.1405	x	$\frac{1}{3}$	x	140.3	=	6.5712
							Total	21.969

$$\textcircled{2} (\text{Ca}_{0.97} \text{Eu}_{0.03})_2 \text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4 = 2592$$

$$208 = 0.07716 \text{ mol}$$

Ca	=	0.97	x	2	x	0.07716	=	0.1497 mol
Eu	=	0.03	x	2	x	↑	=	$4.630 \times 10^{-3} \text{ mol}$
Si	=	3	x	-	x	↑	=	0.2315 mol
O	=	2	x	-	x	↑	=	0.1543 mol

$$\text{O derived from Eu}_2\text{O}_3: \quad \text{O} = \frac{3}{2} \times 4.630 \times 10^{-3} = 6.945 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Deficient O

$$\text{O} = 0.1543 - 6.945 \times 10^{-3} = 0.1474 \text{ mol}$$

Addition amount of SiO_2 :

$$\text{SiO}_2 = \frac{1}{2} \times 0.1474 = 0.07368 \text{ mol}$$

Deficient Si

$$= 0.2315 - 0.07368 = 0.1578 \text{ mol}$$

Addition amount of Si_3N_4 :

$$\text{Si}_3\text{N}_4 = \frac{1}{3} \times 0.1578 = 0.0526 \text{ mol}$$

Continued on Page

Read and Understood By

王置寛人

Signed

Date

Signed

Toshikazu Watanabe 2013.2.7

Date

Addition amount

$$\begin{aligned}
 \text{Ca}_3\text{N}_2 &= 0.1497 \times \frac{1}{3} \times 148.3 = 7.4002 \\
 \text{Eu}_2\text{O}_3 &= 4.630 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2} \times 352.0 = 0.81492 \\
 \text{SiO}_2 &= 0.1474 \times \frac{1}{2} \times 60.09 = 4.4292 \\
 \text{Si}_3\text{N}_4 &= 0.1578 \times \frac{1}{3} \times 140.3 = 7.3802
 \end{aligned}$$

TOTAL 20.022

$$(3) (\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_3 \text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2 = 278.5$$

$$20.2 = 0.07181 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Ca} &= 0.97 \times 3 \times 0.07181 = 0.2080 \text{ mol} \\
 \text{Eu} &= 0.03 \times 3 \times \uparrow = 6.463 \times 10^{-3} \text{ mol} \\
 \text{Si} &= 2 \times \uparrow = 0.1436 \text{ mol} \\
 \text{O} &= 4 \times \uparrow = 0.2872 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

$$\text{O derived from Eu}_2\text{O}_3 : \text{O} = \frac{3}{2} \times 6.463 \times 10^{-3} = 9.695 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Deficient O: } \text{O} = 0.2872 - 9.695 \times 10^{-3} = 0.2775 \text{ mol}$$

$$\text{Addition amount of SiO}_2: \text{SiO}_2 = \frac{1}{2} \times 0.2775 = 0.1388 \text{ mol}$$

$$\text{Deficient Si: Si} = 0.1436 - 0.1388 = 4.8 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Addition amount of Si}_3\text{N}_4: \text{Si}_3\text{N}_4 = \frac{1}{3} \times 4.8 \times 10^{-3} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Continued on Page

Read and Understood By

王 置 賢 人

Signed

Date

Signed

Toshikazu Hira 2012.7

Date

Addition amount

$$\begin{array}{rclclclcl}
 \text{Ca}_3\text{N}_2 & = & 0.2091 & \times & \frac{1}{3} & \times & 148.3 & = 10.342 \\
 \text{Eu}_2\text{O}_3 & = & 6.963 \times 10^{-3} & \times & \frac{1}{2} & \times & 352.0 & = 1.2372 \\
 \text{SiO}_2 & = & 0.1388 & \times & \frac{1}{2} & \times & 60.09 & = 4.1702 \\
 \text{Ru}_3\text{N}_4 & = & 8.8 \times 10^{-3} & \times & \frac{1}{3} & \times & 140.3 & = 0.22452 \\
 & & & & & & \text{Total} & 15.87g
 \end{array}$$

$$④ \quad (\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_4\text{Si}_4\text{O}_9\text{N}_2 = 458.1$$

$$20g = 0.04366 \text{ mol}$$

$$\begin{array}{rclclclcl}
 \text{Ca} & = & 0.97 & \times & 4 & \times & 0.04366 & = 0.1697 \text{ mol} \\
 \text{Eu} & = & 0.03 & \times & 4 & \times & \uparrow & = 5.239 \times 10^{-3} \text{ mol} \\
 \text{Si} & = & 4 & \times & - & \times & \uparrow & = 0.1746 \text{ mol} \\
 \text{O} & = & 9 & \times & - & \times & \uparrow & = 0.3929 \text{ mol}
 \end{array}$$

$$\text{O derived from Eu}_2\text{O}_3: \quad \text{O} = \frac{3}{2} \times 5.239 \times 10^{-3} = 7.859 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Deficient O:} \quad \text{O} = 0.3929 - 7.859 \times 10^{-3} = 0.3850 \text{ mol}$$

$$\text{Addition amount of SiO}_2: \quad \text{SiO}_2 = \frac{1}{2} \times 0.3850 = 0.1925 \text{ mol}$$

$$\text{Deficient Si:} \quad \text{Si} = 0.1746 - 0.1925 = -0.01790 \text{ mol}$$

Although the amount of Si is excess,
calcination is carried out in this amount.

Addition amount

$$\begin{array}{rclclclcl}
 \text{Ca}_3\text{N}_2 & = & 0.1697 & \times & \frac{1}{3} & \times & 148.3 & = 8.3742 \\
 \text{Eu}_2\text{O}_3 & = & 5.239 \times 10^{-3} & \times & \frac{1}{2} & \times & 352.0 & = 0.92212 \\
 \text{SiO}_2 & = & 0.1925 & \times & \frac{1}{2} & \times & 60.09 & = 5.7842 \\
 & & & & & & \text{Total} & 15.08g
 \end{array}$$

Continued on Page

Read and Understood By

S. Takashima

玉置 寛人

Signed

Date

Signed Takashima, Kanao 03.27

Date

④ 原料

⑤ Calcination samples

① $(Ca_{0.97}Eu_{0.03})Si_2O_2N_2$ ② $(Ca_{0.97}Eu_{0.03})_2Si_3O_2N_4$

⑥ Raw materials

	①	②
Ca_3N_2	6.589	7.460
Eu_2O_3	0.7255	0.8149
SiO_2	8.070	4.929
Si_3N_4	6.571	7.380
Total	21.96	20.02

TC150M-1

⑦ Calcination pattern

MOTOYAMA furnace

 $NH_3 = 0.5L/min$

1600°C X 5H

RT. ← 10.5H →

← 11H →

7/2 22:20
78°C START7/4 8:13 10:33
80°C $N_2 = 0.5L/min$ 79°C

For some reason, the pressure of the gas cylinder was reduced, and only 0.3L of NH_3 flowed.

Taken

Read and Understood By

王置 寛人

S. Yabushima

Signed

Date

Signed

Tohiguchi Takanori 2018.2.7

Date

④

Feed

Backward of
the furnace

①



②

④

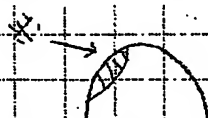
Feed amount

$$① : 24.1 - 2.6 = 21.5 g$$

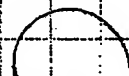
$$② : 22.2 - 2.5 = 19.7 g$$

④

Appearance when taken out

Backward
of the furnaceNH₃

①



②

① • Body Color = Yellow

Emitted yellow light at when excited at EX=253.7, 365 nm
(the brightness was high when EX=365 nm).

(Due to NH₃?) →

At the portion x, there was no light emission when
excited at EX=253.7, 365 nm, (slightly emitted red
light).

→ Too hard to be separated.

②

The volume is small. → about a half of CISON-1
→ Too hard → cannot be crushed → not practical
→ stuck to PBN, so that PBN was peeled off → cannot
be separated.

Body color on surface: dull yellow → No light emission
(EX=365, 25...)

Internal body color: red → emitted red light

The brightness was high at EX=365.

Continued on Page

Read and Understood By

玉置 寛人

T. Takashima

Signed

Date

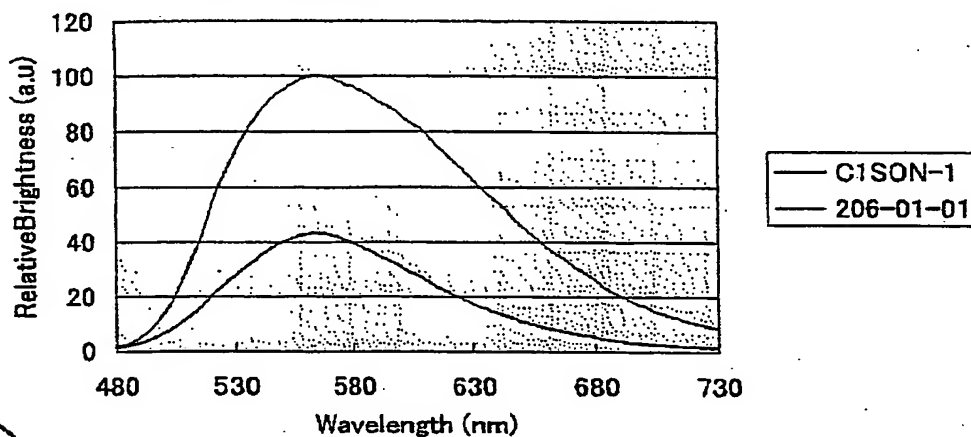
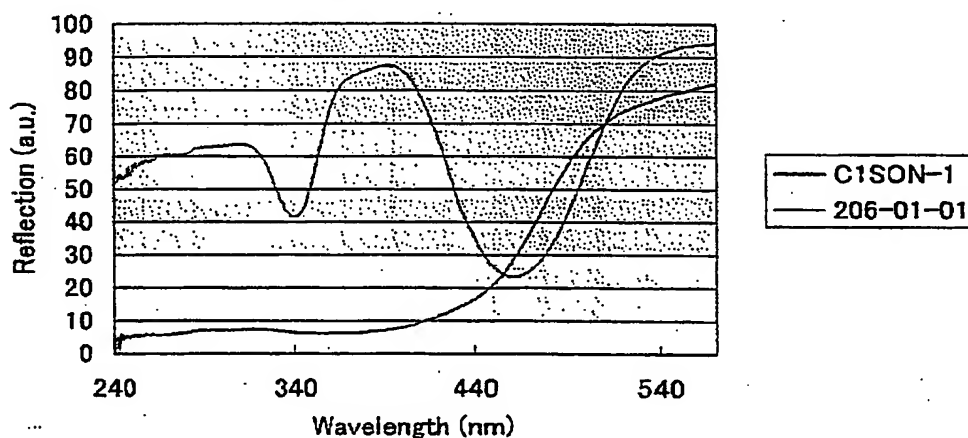
Signed Toshiyuki Waki Date '03.2.7

Brightness

lotno	std	x	y	ly	eng	qnt
C1SON-1	206-01-01	0.439	0.542	39.3	35.2	34.4

Temperature properties

lotno	std	x	y	ly	eng	qnt
C1SON-1 RT EX=460nm	C1SON-1 RT EX=460nm	0.448	0.533	100.0	100.0	100.0
C1SON-1 50C	C1SON-1 RT EX=460nm	0.445	0.534	93.8	94.2	94.1
C1SON-1 100C	C1SON-1 RT EX=460nm	0.438	0.538	71.6	72.8	72.7
C1SON-1 150C	C1SON-1 RT EX=460nm	0.431	0.539	39.3	41.1	40.9
C1SON-1 200C	C1SON-1 RT EX=460nm	0.421	0.536	13.8	15.1	15.1
C1SON-1 250C	C1SON-1 RT EX=460nm	0.409	0.526	5.1	6.0	6.0
C1SON-1 300C	C1SON-1 RT EX=460nm	0.389	0.510	2.3	3.1	3.1
C1SON-1 35C	C1SON-1 RT EX=460nm	0.448	0.533	97.3	97.4	97.4

Luminescence spectra of $(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ (EX=460nm)Reflection spectra of $(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 

Continued on Page

Read and Understood By

王量 寛人

Signed

Date

Signed

Tachibana Tetsuaki '03.2.27

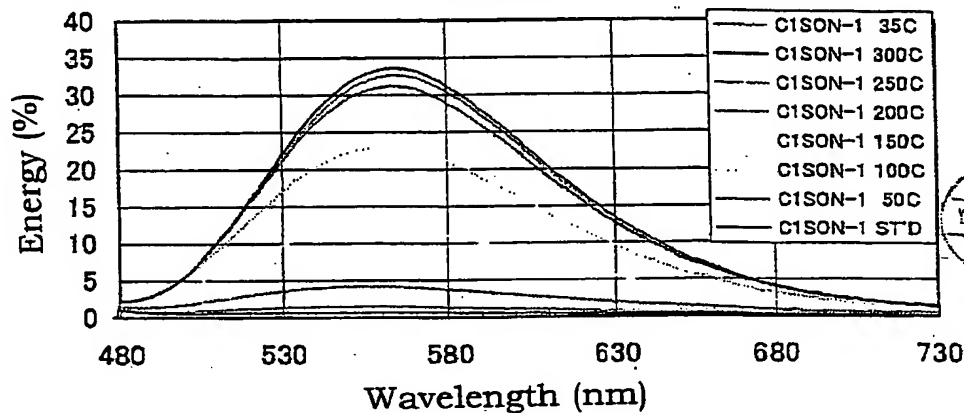
Date

PROJECT _____

Conti _____ From Page _____

Temperature properties of luminescence spectra of $(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$

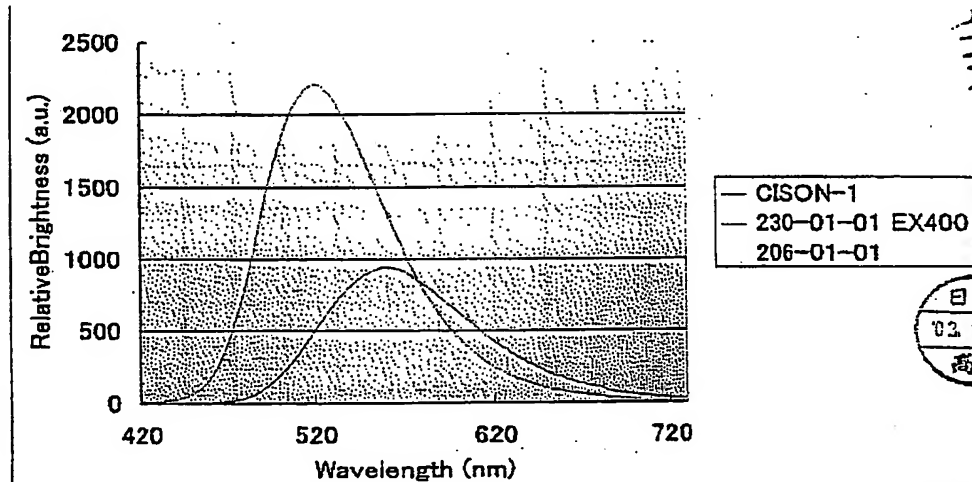
EX=460nm



EX=400 nm Yellow light emission

STD=NP230

Luminescence spectra of $(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ (EX=400nm)



Read and Understood By

王置 寛人

Signed _____

Date _____

Signed _____ Date _____

PROJECT

(Ca0.97, Eu0.03)Si2O2N2 TSCISON-2

添加量	
Ca3N2	6.0074 g
Eu2O3	0.6615 g
SiO2	7.3589 g
Si3N4	5.9909 g
ToTal	20.019 g

(Ca0.94, Eu0.06)Si2O2N2 TSCISON-3

Ca3N2	5.7017 g
Eu2O3	1.2957 g
SiO2	7.0414 g
Si3N4	5.9966 g
ToTal	20.035 g

(Ca0.91, Eu0.09)Si2O2N2 TSCISON-4

Ca3N2	5.4083 g
Eu2O3	1.9044 g
SiO2	6.7368 g
Si3N4	6.0021 g
ToTal	20.052 g

(Ca0.88, Eu0.12)Si2O2N2 TSCISON-5

Ca3N2	5.1265 g
Eu2O3	2.4889 g
SiO2	6.4441 g
Si3N4	6.0074 g
ToTal	20.067 g

(Sr0.97Eu0.03)Si2O2N2 TSCISON-1

添加量	
Sr3N4	9.140 g
Eu2O3	0.513 g
SiO2	5.709 g
Si3N4	4.649 g
ToTal	20.011 g

(Sr0.485Ca0.485Eu0.03)Si2O2N2

添加量	
Ca3N2	2.625 g
Sr3N4	5.150 g
Eu2O3	0.250 g 0.249%
SiO2	6.433 g
Si3N4	5.233 g
ToTal	19.691 g

Additive

Notebook No.

Cont. From Page

Molar ratio 0.33

Weight ratio

(Sr0.475, Ca0.475, Ce0.05)2Si5N8

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr3N2	290.9	3	0.95	92.112	4.722
Ca3N2	148.3	3	0.95	46.949	2.407
CeO2	172.1	1	0.1	17.21	0.882
Si3N4	140.3	3	5	233.85	11.989
-	-	-	7	390.121	20.000

Additive (Sr0.45, Ca0.45, Ce0.1)2Si5N8

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr3N2	290.9	3	0.9	87.264	4.363
Ca3N2	148.3	3	0.9	44.478	2.224
CeO2	172.1	1	0.2	34.42	1.721
Si3N4	140.3	3	5	233.85	11.692
-	-	-	7	400.012	20.000

Additive (Sr0.4, Ca0.4, Ce0.2)2Si5N8

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr3N2	290.9	3	0.8	77.568	3.696
Ca3N2	148.3	3	0.8	39.536	1.884
CeO2	172.1	1	0.4	68.84	3.280
Si3N4	140.3	3	5	233.85	11.141
-	-	-	7	419.794	20.000

(Ca0.97, Eu0.03)Si2O2N2

添加量	
Ca3N2	6.0074 g
Eu2O3	0.6615 g
SiO2	7.3589 g
Si3N4	5.9909 g
ToTal	20.019 g

(Ca0.88, Eu0.12)Si2O2N2

Ca3N2	5.1265 g
Eu2O3	2.4889 g
SiO2	6.4441 g
Si3N4	6.0074 g
ToTal	20.067 g

cISON-6

cISON-7

-8

-9

-11

03.2.07

高島

03.2.07

高島

03.2.07

高島

03.2.07

高島

03.2.07

高島

03.2.07

高島

03.2.07

高島

03.2.07

高島

Read and Understood By

玉置 賢人

Signed

Date

Signed

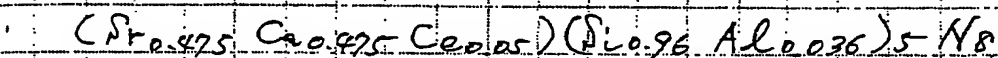
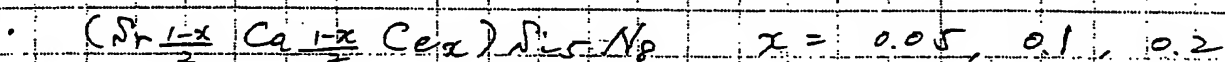
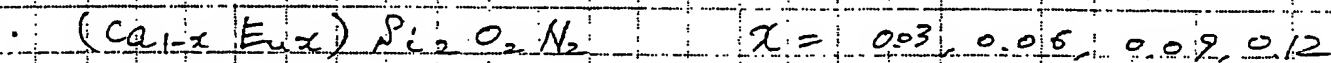
Tadafumi Takahashi 03.2.07

Date

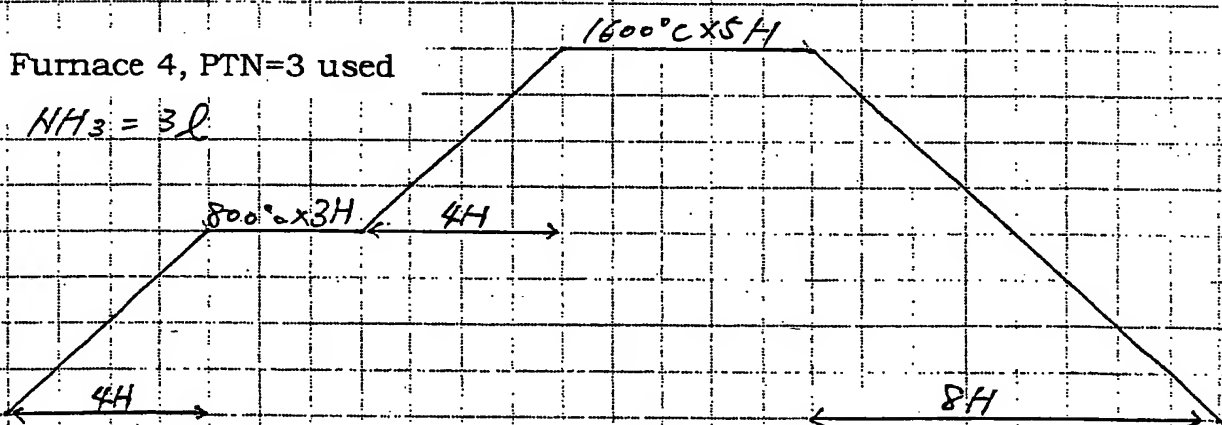
⊗ Raw materials →

Refer to pages 17, 33.

⊗ Calcination samples



⊗ Calcination pattern



7/10 11:48
 76, 79, 78°C START

⊗ Lot #

• CIPON - 2
 ?
 -5

• SICCON - 2
 ?
 -5

Continued on Page

Read and Understood By

Takahima

Signed

Date

王置寛人

Signed

Takahima 03.2.7

Date



Appearance when taken out

The surface
was glassified.

• CISON-2 (Eu 0.03)

• -3 (Eu 0.06)

• -4 (Eu 0.09)

• -5 (Eu 0.12)

• SCCSN-2 (Ce 0.05)

• -3 (Ce 0.1)

• -4 (Ce 0.2)

• -5 (Ce 0.05, Al)

White substance on the surface
(blue-green light emission). Lighter
body color compared with the other three.• Body color=yellow (gradually
darker)
Surface body color=dark yellow• There were particles emitting red light on
the surface. (The number
gradually increased.)• Body color=ocher (gradually
became yellow)

• Brown spots (insufficient mixing?)

• Yellow light emission at EX=253.7,
365nm (almost the same intensity)
(There were particles emitting red
light on the surface.)Only in this sample,
blue light emission
in the surface
at EX=253.7nm, 365nm.This side is backward
of the furnace.Only in this sample, grey particles not
emitting light in the direction where NH₃
was not contacted.

Yield

Internal

Surface

• CISON	-2	:	6.6	+	11.0	=	17.62
•	-3	:	3.9	+	13.8	=	17.72
•	-4	:	4.2	+	13.0	=	17.22
•	-5	:	3.3	+	14.7	=	18.02
• SCCSN	-2	:	9.1	+	9.6	=	18.72
•	-3	:	8.5	+	9.9	=	18.42
•	-4	:	4.2	+	14.3	=	18.52
•	-5	:	12.8	+	6.4	=	19.22

Continued on Page

Read and Understood By

S. Takashima

Signed

Date

王. 置 賢 人

Signed

Takashima, Kenji 10.2.7

Date

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr3N2	290.9	3	0.475	46.056	7.375
Ca3N2	148.3	3		23.4745	3.759
CeO2	172.1	1	0.05	8.605	1.378
Si3N4	140.3	3	1	46.77	7.489
Total	-	-	2	124.9055	20.000

Doc No. Weight ratio
From Page

Number of elements
(Sr_{0.475}Ca_{0.475}Ce_{0.05})₂Si₅N₈ Si/M=2.5 TMC-PN-6

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr3N2	290.9	3	0.95	92.112	4.722
Ca3N2	148.3	3	0.95	46.949	2.407
CeO2	172.1	1	0.1	17.21	0.882
Si3N4	140.3	3	5	233.85	11.989
Total	-	-	7	390.121	20.000

Number of elements
(Sr_{0.475}Ca_{0.475}Ce_{0.05})Si₄N₆ Si/M=4 TMC-PN-7

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr3N2	290.9	3	0.475	46.056	3.473
Ca3N2	148.3	3	0.475	23.4745	1.770
CeO2	172.1	1	0.05	8.605	0.649
Si3N4	140.3	3	4	187.08	14.108
Total	-	-	5	265.2155	20.000

Additive Number of elements
(Sr_{0.475}Ca_{0.475}Ce_{0.05})Si_{5.5}N₈ Si/M=5.5 TMC-PN-8

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr3N2	290.9	3	0.475	46.056	2.747
Ca3N2	148.3	3	0.475	23.4745	1.400
CeO2	172.1	1	0.05	8.605	0.513
Si3N4	140.3	3	5.5	257.235	15.340
Total	-	-	6.5	335.3705	20.000

(Sr_{0.475}Ca_{0.475}Ce_{0.05})Si₇N₁₀ Molar ratio Weight ratio Si/M=7 TMC-PN-9

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr3N2	290.9	3	0.475	46.056	2.271
Ca3N2	148.3	3	0.475	23.4745	1.158
CeO2	172.1	1	0.05	8.605	0.424
Si3N4	140.3	3	7	327.39	16.146
Total	-	-	8	405.5255	20.000

(Sr_{0.95}Ce_{0.05})₂Si₅N₈ Molar ratio Weight ratio Sr/Ca=10/0 TMC-PN-4

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr3N2	290.9	3	1.9	184.224	8.465
CeO2	172.1	1	0.1	17.21	0.791
Si3N4	140.3	3	5	233.85	10.745
-	-	-	7	435.284	20.000

(Sr_{0.285}Ca_{0.665}Ce_{0.05})₂Si₅N₈ Molar ratio Weight ratio Sr/Ca=3/7 TMC-PN-3

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr3N2	290.9	3	0.57	55.2672	2.971
Ca3N2	148.3	3	1.33	65.7286	3.533
CeO2	172.1	1	0.1	17.21	0.925
Si3N4	140.3	3	5	233.85	12.571
-	-	-	7	372.0558	20.000

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr3N2	290.9	3	1.33	128.9568	6.319
Ca3N2	148.3	3	0.57	28.1694	1.380
CeO2	172.1	1	0.1	17.21	0.843
Si3N4	140.3	3	5	233.85	11.458
-	-	-	7	408.1802	20.000

添加剤	M.W.	元素数	混合比	重量比	混合量 (g)
Sr3N2	290.9	3	1.9	93.898	5.444
Ca3N2	148.3	3	0.1	17.21	0.998
CeO2	172.1	3	5	233.85	13.558
Si3N4	140.3	7	7	344.958	20.000

Continued on Page

S. J. Japa

Signed

Date

王置 賢人

Signed

Toshigaki, Tetsu 203.2

Date

(Ca_{0.97}, Eu_{0.03})Si₂O_{0.5}N₃ TC1 SoN-12

Ca ₃ N ₂	6.4084 g
Eu ₂ O ₃	0.7057 g
SiO ₂	1.8270 g
Si ₃ N ₄	11.0785 g
ToTal	20.020 g

(Sr_{0.97}, Eu_{0.03})Si₂O_{0.5}N₃ TS1 SoN

Sr ₃ N ₂	9.6094 g
Eu ₂ O ₃	0.5394 g
SiO ₂	1.3966 g
Si ₃ N ₄	8.4689 g
ToTal	20.014 g

(Ca_{0.97}, Eu_{0.03})Si₂O₁N₂ TC1 SoN-13

Ca ₃ N ₂	6.2689 g
Eu ₂ O ₃	0.6903 g
SiO ₂	3.7513 g
Si ₃ N ₄	9.3088 g
ToTal	20.019 g

(Sr_{0.97}, Eu_{0.03})Si₂O₁N₂ TS1 SoN

Sr ₃ N ₂	9.448692 g
Eu ₂ O ₃	0.53041 g
SiO ₂	2.882392 g
Si ₃ N ₄	7.15272 g
ToTal	20.014 g

(Ca_{0.97}, Eu_{0.03})Si₂O₂N₂ TC1 SoN-14

Ca ₃ N ₂	6.0074 g
Eu ₂ O ₃	0.6615 g
SiO ₂	7.3589 g
Si ₃ N ₄	5.9909 g
ToTal	20.019 g

(Sr_{0.97}, Eu_{0.03})Si₂O₂N₂ TS1 SoN

Sr ₃ N ₂	9.1428 g
Eu ₂ O ₃	0.5132 g
SiO ₂	5.7096 g
Si ₃ N ₄	4.6482 g
ToTal	20.014 g

(Ca_{0.97}, Eu_{0.03})Si₂O₄N_{0.67} TC1 SoN-15

Ca ₃ N ₂	5.5448 g
Eu ₂ O ₃	0.6106 g
SiO ₂	13.7407 g
Si ₃ N ₄	0.1217 g
ToTal	20.018 g

(Sr_{0.97}, Eu_{0.03})Si₂O₄N_{0.67} TS1 SoN

Sr ₃ N ₂	8.5869 g
Eu ₂ O ₃	0.4820 g
SiO ₂	10.8483 g
Si ₃ N ₄	0.0961 g
ToTal	20.013 g

日垂
03.2.07
高島

Continued on Page

Read and Understood By

S. Japanni
Signed

Date

王置 寛人

Signed *Tachizuki Kenji* 03.2.7 Date



Object

- Changing the Sr, Ca/Si ratio in $\text{SrCaSi}_5\text{N}_8\text{:Ce}$ to confirm properties.
- Changing the Sr/Ca ratio in $(\text{Sr, Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Ce}$ to confirm properties.



Raw materials

Refer to page 44.



Calcination pattern

Furnace 1

PTN=4

 $\text{NH}_3 = 1.2 \text{ l/min}$ $800^\circ\text{C} \times 3\text{H}$

3H

 $1400^\circ\text{C} \times 5\text{H}$

Due to deterioration of the heating element, the temperature was increased only to less than 1300°C .

4H

7H

 $30^\circ\text{C} \times 2\text{H}$

7/18 20:29 START

 $32, 33, 34, 35^\circ\text{C}$
 $33, 34$

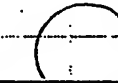
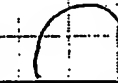
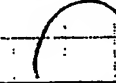
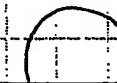
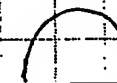
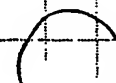
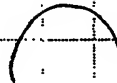
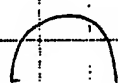
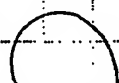
7/20 10:22

33, 34, 35

Taken out



Feed

←
XF 奥

TMSN-1

-2

-3

-4

-6

-5

-7

-8

-9

Sr/Ce = %

3/7

7/3

= 10%

S/M = 25

= 1

= 9

5.5

7

Backward
of the
furnaces

Continued on Page _____

Read and Understood By

Signed

Date

Signed Toshiyuki Nishi 03.2.7 Date



Feed amount

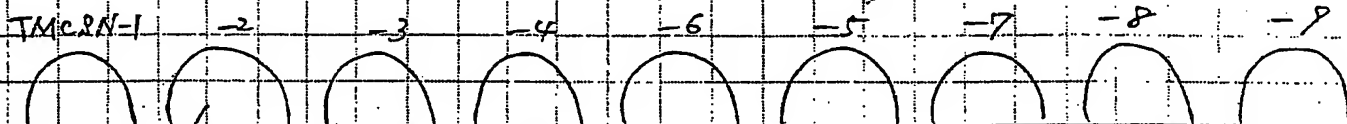
TMCSN-1	:	22.1	-	2.5	=	19.6	2
-2	:	22.1	-	2.7	=	19.4	
-3	:	22.0	-	2.4	=	19.6	
-4	:	22.0 22.0	-	2.4	=	19.6	
-5	:	22.0	-	2.2	=	19.8	
-6	:	22.0	-	2.5	=	19.5	
-7	:	22.0	-	2.5	=	19.5	
-8	:	22.1	-	2.5	=	19.6	
-9	:	22.0	-	2.4	=	19.6	

deficiency of



Appearance when taken out

(JTB)

NH₃ smell was considerably strong

Particles emitting blue light and those emitting green light were cloudy.

Many particles emitting red light on the surface

Contamination of Eu?

Body color

Ex=253.7 nm

EX=365 NM

TMCSN-1 light brown

TMCSN-2 light green

TMCSN-3 light green

TMCSN-4 cloudy white

TMCSN-5 brown

TMCSN-6 light green

TMCSN-7 cloudy white

TMCSN-8 cloudy white

TMCSN-9 cloudy white

emission of blue light

emission of green light

the brightest of the three, the other two were the same.

glimmering emission of blue light
glimmering emission of green lightBrightness: #2
#1
#3no light emission
emission of green light

gradually became weaker

no light emission
glimmering emission of green light
gradually became weakerno light emission
no light emission

Yield

Surface

Internal

TMCSN-1	:	5.4	+	12.9	=	18.3
-2	:	7.5	+	11.7	=	19.2
-3	:	8.0	+	11.6	=	19.6
-4	:	9.9	+	10.3	=	20.2

Continued on Page _____

Read and Understood By

玉置 寛人

Signed

Date

Signed Toshiyuki Wada Date 12.2.7.

Object

Coactivating oxynitride with Eu and Mn to confirm properties.

Objective compositions

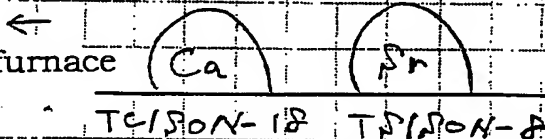
- $(Ca_{0.94}Eu_{0.03}Mn_{0.03})Si_2O_2N_2$ TCISON-18
- $(Sr_{0.94}Eu_{0.03}Mn_{0.03})Si_2O_2N_2$ TSISON-8

Mix amount

	TCISON-18	TSISON-8
Ca_3N_2	5.804	—
Si_3N_4	6.145	4.808
SiO_2	7.112	5.558
Eu_2O_3	0.6595	0.2227
MnO_2	0.3258	0.2547
Sr_3N_2	—	8.902

Feed

Backward of the furnace



Feed amount

- TCISON-18 : 22.2 - 2.8 = 19.4g
- TSISON-8 : 21.9 - 2.7 = 19.2g

Continued on Page

Read and Understood By

王 置 寛

Signed

Date

Signed

Toshiyuki Nishida 103.2.7

Date

PROJECT

Continued From Page

⑧

Calcination pattern

MOTOYAMA furnace

PTN = 2

N₂ = 500 ml/min

1600°C X 5H

800°C X 3H

5.5H

P.V. ← 5H →

10H

100

7/29 14:58

79°C START

7/31 9:09

98°C Taken out

⑧

Appearance when taken out

⑧

Yield

TCISON-18 = 17.8g

TSISON-8 = 18.3g

TCISON-18

Tendency of glassification → Although very hard, can be crushed with a mortar. Body color: dark yellow

Uniformly calcined until the surface (however, there was a slight amount of an extremely hard brown portion).

TSISON-8

Tendency of glassification → Although very hard, can be crushed with a mortar. Body color: dark green (looks like darker than that without Mn)

Uniformly calcined until the surface (however, there was a slight amount of an extremely hard brown portion).

Continued on Page

Read and Understood By

[Signature]

Signed

Date

Signed

[Signature]

Date

7



Object

Mixing Mg with the mother body to confirm respective properties.



Raw materials

Ca_{0.97}Eu_{0.03}Si₂O₂N₂ TC150N-20

Ca ₃ N ₂	6.0074 g
Eu ₂ O ₃	0.6615 g
SiO ₂	7.3589 g
Si ₃ N ₄	5.9909 g
ToTal	20.0187 g

Ca_{0.87}Mg_{0.1}Eu_{0.03}Si₂O₂N₂

Ca ₃ N ₂	5.4400 g
Eu ₂ O ₃	0.6679 g
SiO ₂	7.4300 g
Si ₃ N ₄	6.0470 g
Mg ₃ N ₂	0.4259 g

Sr_{0.97}Eu_{0.03}Si₂O₂N₂ TS150N-10

Sr ₃ N ₂	9.1428 g
Eu ₂ O ₃	0.5132 g
SiO ₂	5.7096 g
Si ₃ N ₄	4.6482 g
ToTal	20.0139 g

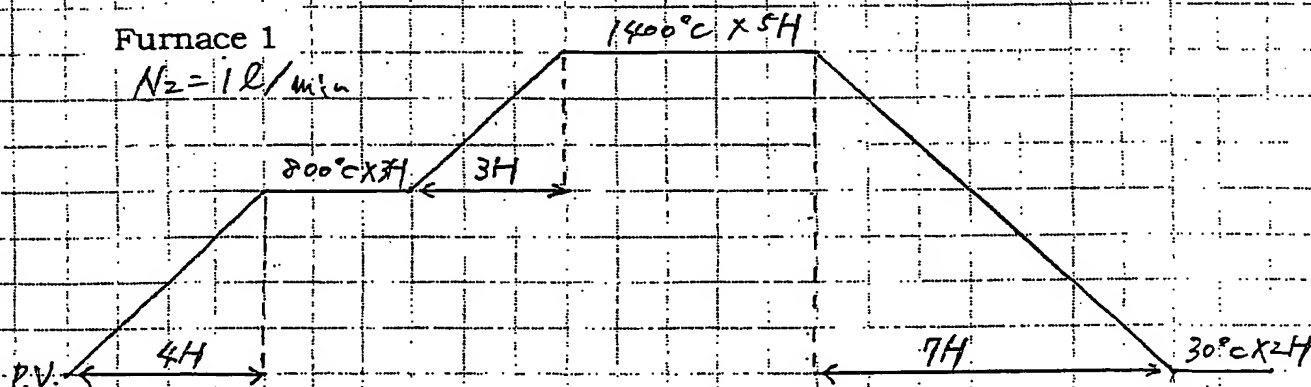
Sr_{0.87}Mg_{0.1}Eu_{0.03}Si₂O₂N₂

Sr ₃ N ₂	8.4610 g
Eu ₂ O ₃	0.5296 g
SiO ₂	5.8920 g
Si ₃ N ₄	4.7980 g
Mg ₃ N ₂	0.3377 g

日産
03.2.07
高島

Calcination pattern

Furnace 1

N₂ = 1 L/min8/2 20:03 START
36, 36, 37°C

Feed

TS150N-10 TS150N-11 TC150N-21 TC150N-26

Backward of the furnace

Continued on Page

Read and Understood By

王 道 寛 人

Signed

Date

Signed

Date

Feed amount

TCISON	- 20	:	22.1	-	2.8	=	19.3	g
	- 21	:	22.1	-	2.7	=	19.4	g
TSISON	- 10	:	22.3	-	3.3	=	19.0	g
	- 11	:	22.1	-	2.9	=	19.2	g

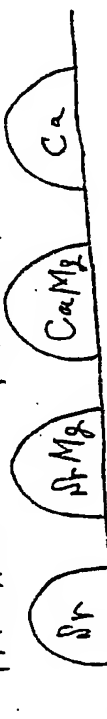
② Appearance when taken out

TCISON-20

TCISON-11

TCISON-21

TCISON-10



Body Color

黄緑

黄緑

黄色

灰色部分 + 薄黄色部分

Yellow green

黄緑

黄色

Gray portion + light yellow portion

A little darker

EX = 365 nm

緑光

緑光

黄色光

黄色光

↓ 低 brightness

↑ Yellow light emission

EX = 253.7 nm

↑

↑

↑

↑

表面の灰色非粒子

有 Yes

有 Yes

無 No

有 Yes

その他 Others

gray, non-light-emitting particles on the surface

Particles emitting blue light on the surface

表面の黄色光粒子有

加少 Color がまはさず

明らに温度不足

Cloudy body color, apparently insufficient

Read and Understood By

Signed

Date

Signed

Toshiguchi Tetsu Date 10.5.27

Continued on Page

日付 2007.05.27
高島

● Object

Calcining $\text{MgSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$, $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ to confirm properties as novel phosphors.

● Raw materials

 $\text{Mg}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$

Mg_3N_2	4.526
Eu_2O_3	0.7318
Si_3N_4	6.627
SiO_2	8.142
Total	20.0268

TMG/SON-1

 $\text{Ba}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$

Ba_3N_2	11.20
Eu_2O_3	0.4159
Si_3N_4	3.765
SiO_2	4.627
Total	20.0079

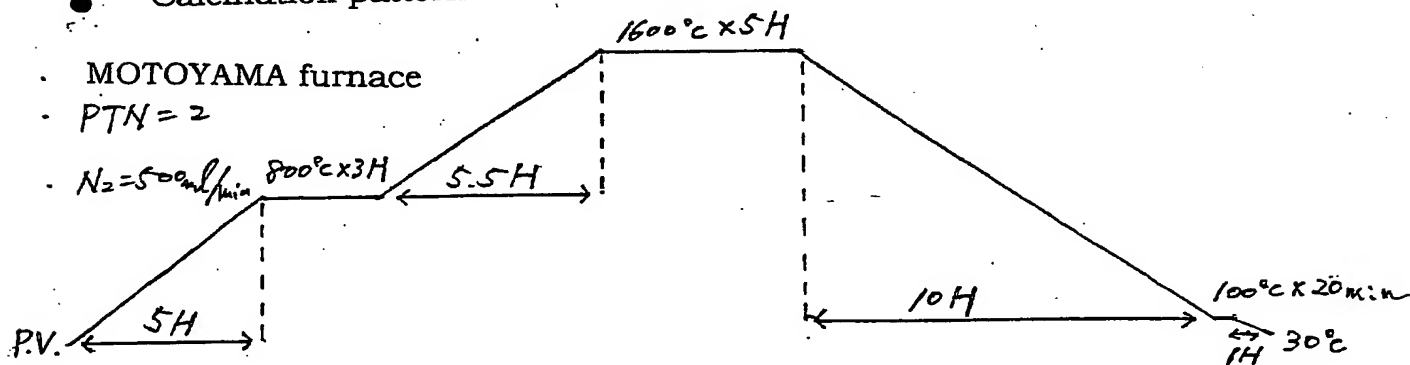
TBa/SON-1



● Calcination pattern

MOTOYAMA furnace

PTN = 2

 $\text{N}_2 = 500 \text{ ml/min}$ 

8/31 18:37 78°C START

9/2 9:12 78°C Taken out

● Feed

Backward of the furnace



● Feed amount

$$\text{TMG/SON-1} : 22.2 - 2.5 = 19.72$$

$$\text{TBa/SON-1} : 22.2 - 2.4 = 19.82$$

Suguru Takahira

Takashi Takamochi 2003.2.8
Takashi Takamochi

Appearance when taken out

TMG1SON-1 (Mg)

Body color: light ocher

EX=253.7 nm Body color: white, only a part of the body emitted light blue light.

EX=365 nm Ditto

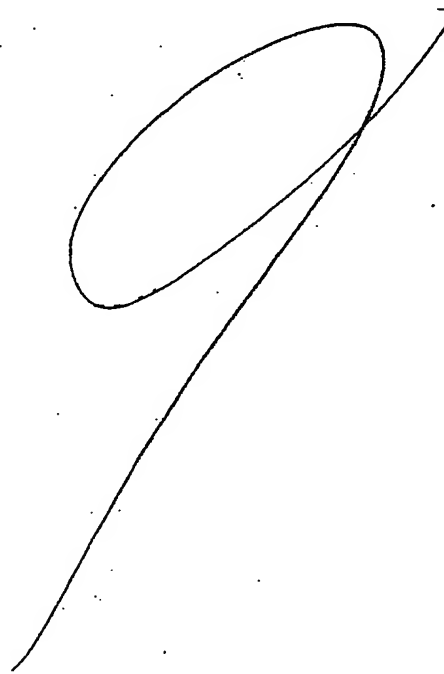
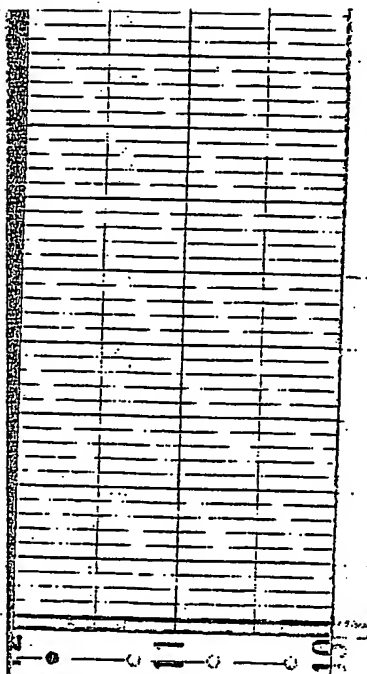
In both cases, equal brightness

TBA1SON-1 (Ba)

Body color: dull yellow

EX=253.7 nm Non-light emitting particles and those emitting green color light were mixed. Not possible to determine from their body color

EX=365 nm Ditto



Signature
Invented by
Shiguru Takasumi

王置寛
Takeshi Takasumi
Takeshi Takasumi
2003 2 8

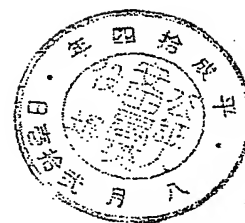
EXHIBIT C

「開発月報（R 3-1）」について

徳島県阿南市上中町岡491番地100

日亜化学工業株式会社

知財部長代行 松 下 一 郎



確定申告1360号



知財

社長	第一部門					
	部門長	生産本部				
		本部長	副本部長	技師長	開発部長	開発課長

R3-1

月開発月報まとめ

部署 R3-1 氏名 玉置 寛人

テーマ	スケジュール			
	7月	8月	9月	10月
YAG・酸化物系	製造引き継ぎ 輝度 UP、分布改良 新規シケート試作			
ナイトライト系	ピーク波長変更品出荷 新規オキシナイトライト試作	焼成再現試験 オキシナイトライト改良	高輝度化試験 希土類ナイトライト試作	
焼成実験室・キャバ (詳細予定添付)		1次工事完了 ①～⑤号炉まで		タル合成炉稼働
無機バインダー	SiO2 バインダー硬化改良 実装ライフ試験開始	新規バインダー合成	ライフ結果まとめ	
テーマ	現状要点			コメント
LED 用蛍光体開発	①YAG 製造引き継ぎ・改良、シリコンナイトライト Red の製造・改良を中心に開発中。 ②YAG 関係は 1 部門と 2 部門間のサンプルと結果のやり取りが十分出来ておらず 7/18YAG 改良方針について会議を行い、今後必ず月 1 回ペースで会議を実施し方針のすりあわせを行う。(YAG 出荷タイプまとめ添付 3 ページ目) ・LED 用 YAG の開発方針としては、輝度が高く、粒径の揃った物を用意し、色調、粒子サイズを選択してもらう方向で進めたい。他の蛍光体でも同じ。 ・これら蛍光体を 2 部門でラング構造・目的に応じ使い分けられる形態にしたい。 ③9 月学会発表(米 照明学会 LA 成川さん)を受け、知財で窒化物蛍光体関連の特許出願に力を入れることになった。(知財 東京分室 芥川さん他) ④技術保全関係 ・7 月出願無し。 ・8 月 3～5 件予定。			
1. ナイトライト蛍光体 亀島・高島・玉置	①ナイトライト焼成実験室状況・・・(スケジュール表添付 4 ページ目) ・1 次工事が 8 月末完了。①～⑤号炉まで運転可能となる。 ・タル炉(常用 1800℃)、管状炉(常用 1600℃)申請、タル合成炉は 10 月運転。 実験結果 ①認定用サンプル ・新設炉(常用 1600℃)で 610～650nm ピーク波長変更サンプル 5 種出荷、LA1 で認定用白色 LED、電球色 LED 試作。ライフ投入済み。 ②再現焼成 ・炉内に飛散物が堆積すると共に、焼成品の輝度が低下してきた。 ・原因は炉内堆積物による NH3 分解もしくは赤外線透過の阻害と考えている。 ・対策実施中。8 月～9 月は再現性の確保に注力する。			→8/末 技術保全

持ちテーマ	現 状 要 点	コ メ ン ト
	<p>③輝度 UP</p> <ul style="list-style-type: none"> ・輝度 UP 試験は焼成再現性確認の後実施する。進展無し。 <p>④シリコンオキシナイトライド (Eu 付活 Green~Yellow)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・400nm 直接励起で、YAG より効率の良い Yellow と、SAE に近い効率の Green 発光の蛍光体。LA1 で 400nm+CCA+ナイトライド Red+オキシナイトライド Green で白色 LED を試作。400nm+CCA+YAG の約 75% の効率。改善の余地有り。 <p>⑤Sr メタル供給</p> <ul style="list-style-type: none"> ・Timminco 社 Sr メタ 4kg 入手、分析へ。価格は現行の 1/20。 	
2. 酸化物系蛍光体 武市・木下・村崎	<p>①白色 LED 製造用レギュラー YAG (木下)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・現行 206-01 タイプが 206-23 分級タイプに移行中。在庫不足から製造。 ・光度 UP 品、色調変更品も中量製造。 ・全て新タイプであり、SPEC、製法、在庫管理など、今後 1~2 ヶ月で整備する。 <p>②YAG 改良 (村崎)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・LED 用 YAG として、輝度が高く、粒度分布の良い、6~7 μm の物を目指す。 ・雰囲気、Flux 変更を検討中。NH₄Cl+BaF₂ 系で分布良、残留 Cl の影響で色調がズレ、輝度低下が起こる。雰囲気、Flux 種、量で対策中。 <p>③YAG アニール試験 (玉置)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・酸素濃度を変えてアニールを実施。弱還元領域で輝度が高い事を確認。 <p>④BMSE (Ba、Mg シリケート Eu 付活、Eu・Mn 付活) (武市)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・400nmLED 励起で、現在、最も輝度の高い Green 蛍光体 SAE とエネルギー効率 はほぼ同等、Green・Pink 用途として検討。 ・エチルシリケート反応品を高温焼成 (1250℃) し最高輝度を確認、LA1 に出荷。 	→8/末 技術保全
3. 無機バインダー 祖父江・丸田	<ul style="list-style-type: none"> ・バインダー中の残留有機とライフの関係を明らかにする一連の試験を実施中。 <p>①無機バインダー硬化試験 (祖父江)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・雰囲気、温度、昇温速度、蛍光体の有無、バインダー分子量、加水分解率を試験し残留有機が少なくなる条件を決定した。 <p>②ライフ試験 (祖父江・丸田)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・残留有機の少なくなる条件でシリウスタイプランプを作製、7/末よりライフ投入。 ・9 月中旬に 1000hr の結果出る予定。 <p>③シリウス実装状態で有機分の直接分析 (祖父江)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・EDX、FT-IR で直接分析可能なデータが得られた。但し、絶対値評価に問題がある為、WDX での測定も行う。サンプル間のデータ比較は十分可能。 <p>④シリカゾルバインダー合成 (丸田・祖父江)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・残留有機が少なく、接着力が強く、硬化割れしない材料の合成試験開始。 	→ 8/末 技術保全
4. VFD 用新規 RED 高島・玉置	<ul style="list-style-type: none"> ・Lu₂O₂S:Eu 蛍光体特許、7/31 出願。 ・本業務、引き継ぎ・残務完了。 	

社長	第一部門					知財
	部門長	生産本部				
		本部長	副本部長	技師長	開発部長	
	(6)	(7)		(8)	(9)	

月報

部署： R3-1

氏名： 高島 優

カルシウムオキシナイトライド焼成試験

◆目的

CESN の副産物として、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{Eu}$ による黄色発光粒子が得られている。この蛍光体を目的物質として作製するとともに別組成のオキシナイトライドを試作し、新規蛍光体としての可能性を探る。

◆実験 PDF file に記載のある下記①～④を作製した。(Top Temp.=1600℃, NH_3 雰囲気)

- ① $(\text{Ca}0.97, \text{Eu}0.03)\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ② $(\text{Ca}0.97, \text{Eu}0.03)_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$
 ③ $(\text{Ca}0.97, \text{Eu}0.03)_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2$ ④ $(\text{Ca}0.97, \text{Eu}0.03)_4\text{Si}_4\text{O}_9\text{N}_2$

◆結果

①	BodyColor=Yellow。黄色発光蛍光体。EX=400nm で高輝度→ Y=911% (STD=206-01-01)
②	表面粒子：BodyColor=くすんだ Yellow。EX=253.7, 365nm で発光無し。 内部粒子：BodyColor=Red。EX=253.7, 365nm で赤色発光。ガラス化傾向→乳鉢での粉碎不可能。
③	BodyColor=Yellow。253.7, 365nm で若干黄緑発光。Air 中で破裂する。 完全にガラス化 → 液体となって流れ出し、炉心管・PBN ポートにダメージを与える。
④	BodyColor=クリーム色。253.7, 365nm で発光無し。完全にガラス化。

※①は 400nm 励起白色 LED 用蛍光体として実用化の可能性が有るが、②～④はガラス化するため実用化の可能性は低い。

$\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{Eu}$ 焼成試験

◆目的

400nm 励起白色 LED への導入に向け、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{Eu}$ の特性 up を目指す。

◆実験/結果

標準焼成条件から、下表の条件変更を行った。

標準焼成条件： 組成= $(\text{Ca}0.97, \text{Eu}0.03)\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$, Top Temp.=1600℃, 焼成雰囲気= NH_3
 Y=911% (STD=206-01-01)

条件変更内容	結果
Eu 組成比=0.06, 0.09, 0.12	組成比=0.03 (標準品) で輝度が最も高い。→詳細な最適化が必要。
焼成雰囲気= N_2	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$ により輝度 1.28 倍に up。 Y=1174% (STD=206-01-01)
Top Temp.= 1500℃, 1400℃	Top Temp.低下により輝度低下。 Y=710% (1400℃, STD=206-01-01)
Ca/Sr 比=5/5, 0/10	Sr 混晶により、緑発光に寄る。✓ Ca/Sr=0/10 で輝度が 1.49 倍に up。 Y=1357% (STD=206-01-01)

◆予定 特性改善・特許出願に向け、下記①～④の試験を行う。

- ①付活剤変更 → Eu 濃度最適化、Ce, Pr, Tb, Mn, Sm 付活など
 ②組成の変更 → i. Mg, Ca, Sr, Ba ii. Si, B, Al, Ga, In iii. Ca/Si/O 比
 ③雰囲気の最適化 → N_2/NH_3 比、 N_2/H_2 比

EXHIBIT C1

「開発月報 (R 3-1)」について

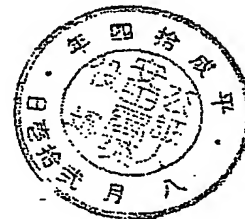
徳島県阿南市上中町岡 491 番地 100

日亜化学工業株式会社

知財部長代行 松 下 一 郎



Yasuda's seal



確定印付 1360 号



Ugawa's signature

Sinomiya's signature

04FR3-002 (様式作成日: 2002. 4.)

No. 1/2

社長	第一部門					知財
部門長	生産本部					
	本部長	副本部長	技師長	開発部長	開発課長	

R3-1

開発月報まとめ

部署 R3-1 氏名 玉置 寛人

テーマ	スケジュール			
	7月	8月	9月	10月
YAG・酸化物系	製造引き継ぎ 輝度 UP、分布改良 新規シケート試作			
ナイトライト系	ピーク波長変更品出荷 新規オキシナイトライト試作	焼成再現試験 オキシナイトライト改良	高輝度化試験 希土類ナイトライト試作	
焼成実験室・キャバ (詳細予定添付)		1次工事完了 ①～⑤号炉まで		メタル合成炉稼働
無機バインダー	SiO2 バインダー硬化改良 実装ライフ試験開始	新規バインダー合成	ライフ結果まとめ	

テーマ	現状要点	コメント
LED 用蛍光体開発	<p>①YAG 製造引き継ぎ・改良、シエナイトライト Red の製造・改良を中心に開発中。</p> <p>②YAG 関係は 1 部門と 2 部門間のサンプルと結果のやり取りが十分出来ておらず 7/18YAG 改良方針について会議を行い、今後必ず月 1 回ベースで会議を実施し方針のすりあわせを行う。(YAG 出荷タイプまとめ添付 3 ページ目)</p> <p>・LED 用 YAG の開発方針としては、輝度が高く、粒径の揃った物を用意し、色調、粒子サイズを選択してもらう方向で進めたい。他の蛍光体でも同じ。</p> <p>・これら蛍光体を 2 部門でランプ構造・目的に応じ使い分けられる形態にしたい。</p> <p>③9 月学会発表(米 照明学会 LA 成川さん)を受け、知財で窒化物蛍光体関連の特許出願に力を入れることになった。(知財 東京分室 芥川さん他)</p> <p>④技術保全関係</p> <p>・7 月出願無し。</p> <p>・8 月 3～5 件予定。</p>	
1. ナイトライト蛍光体 亀島・高島・玉置	<p>①ナイトライト焼成実験室状況・・・(スケジュール表添付 4 ページ目)</p> <p>・1 次工事が 8 月末完了。①～⑤号炉まで運転可能となる。</p> <p>・メタル炉(常用 1800℃)、管状炉(常用 1600℃)申請、メタル合成炉は 10 月運転。</p> <p>実験結果</p> <p>①認定用サンプル</p> <p>・新設炉(常用 1600℃)で 610～650nm ピーク波長変更サンプル 5 種出荷、LA1 で認定用白色 LED、電球色 LED 試作。ライフ投入済み。</p> <p>②再現焼成</p> <p>・炉内に飛散物が堆積すると共に、焼成品の輝度が低下してきた。</p> <p>・原因は炉内堆積物による NH3 分解もしくは赤外線透過の阻害と考えている。</p> <p>・対策実施中。8 月～9 月は再現性の確保に注力する。</p>	→8/末 技術保全

Present
Invention

持ちテーマ	現 状 要 点	コ メ ン ト
	<p>③輝度 UP</p> <ul style="list-style-type: none"> ・輝度 UP 試験は焼成再現性確認の後実施する。進展無し。 <p>④シリコンナイトライド (Eu 付活 Green~Yellow)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・400nm 直接励起で、YAG より効率の良い Yellow と、SAE に近い効率の Green 発光の蛍光体。LA1 で 400nm+CCA+ナイトライド Red+オキシナイトライド Green で白色 LED を試作。400nm+CCA+YAG の約 75% の効率。改善の余地有り。 <p>⑤Sr 材料供給</p> <ul style="list-style-type: none"> ・Timminco 社 Sr 材 4kg 入手、分析へ。価格は現行の 1/20。 	
2. 酸化物系蛍光体 武市・木下・村崎	<p>①白色 LED 製造用レギュラー YAG (木下)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・現行 206-01 タイプが 206-23 分級タイプに移行中。在庫不足から製造。 ・光度 UP 品、色調変更品も中量製造。 ・全て新タイプであり、SPEC、製法、在庫管理など、今後 1~2 ヶ月で整備する。 <p>②YAG 改良 (村崎)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・LED 用 YAG として、輝度が高く、粒度分布の良い、6~7 μm の物を目指す。 ・雰囲気、Flux 変更を検討中。NH₄Cl+BaF₂ 系で分布良、残留 Cl の影響で色調がズレ、輝度低下が起こる。雰囲気、Flux 種、量で対策中。 <p>③YAG アニール試験 (玉置)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・酸素濃度を変えてアニールを実施。弱還元領域で輝度が高い事を確認。 <p>④BMSE (Ba、Mg シリケート Eu 付活、Eu・Mn 付活) (武市)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・400nmLED 励起で、現在、最も輝度の高い Green 蛍光体 SAE とエネルギー効率はほぼ同等、Green・Pink 用途として検討。 ・エチルシリケート反応品を高温焼成 (1250℃) し最高輝度を確認、LA1 に出荷。 	→8/末 技術保全
3. 無機バインダー 祖父江・丸田	<ul style="list-style-type: none"> ・バインダー中の残留有機とライフの関係を明らかにする一連の試験を実施中。 <p>①無機バインダー硬化試験 (祖父江)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・雰囲気、温度、昇温速度、蛍光体の有無、バインダー分子量、加水分解率を試験し残留有機が少なくなる条件を決定した。 <p>②ライフ試験 (祖父江・丸田)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・残留有機の少なくなる条件でシリウスタイプランプを作製、7/末よりライフ投入。 ・9 月中に 1000hr の結果出る予定。 <p>③シリウス実装状態で有機分の直接分析 (祖父江)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・EDX、FT-IR で直接分析可能なデータが得られた。但し、絶対値評価に問題がある為、WDX での測定も行う。サンプル間のデータ比較は十分可能。 <p>④シリカゾルバインダー合成 (丸田・祖父江)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・残留有機が少なく、接着力が強く、硬化割れしない材料の合成試験開始。 	→ 8/末 技術保全
4. VFD 用新規 RED 高島・玉置	<ul style="list-style-type: none"> ・Lu₂O₂S:Eu 蛍光体特許、7/31 出願。 ・本業務、引き継ぎ・残務完了。 	

<Present Invention>

Sinomiya's signature

Yamakawa's signature

Sumitomo's signature

社長	第一部門						知財
	部門長	生産本部					
		本部長	副本部長	技師長	開発部長	開発課長	
	(6)	(7)		(8)	(9)	(10)	

月報

部署: R3-1

氏名: 高島 優

カルシウムオキシナイトライド焼成試験

◆目的

CESN の副産物として、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ による黄色発光粒子が得られている。この蛍光体を目的物質として作製するとともに別組成のオキシナイトライドを試作し、新規蛍光体としての可能性を探る。

◆実験 PDF file に記載のある下記①～④を作製した。(Top Temp.=1600℃, NH_3 雰囲気)

- ① $(\text{Ca}_{0.97}, \text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ② $(\text{Ca}_{0.97}, \text{Eu}_{0.03})_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$
 ③ $(\text{Ca}_{0.97}, \text{Eu}_{0.03})_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2$ ④ $(\text{Ca}_{0.97}, \text{Eu}_{0.03})_4\text{Si}_4\text{O}_9\text{N}_2$

◆結果

①	BodyColor=Yellow。黄色発光蛍光体。EX=400nm で高輝度→ Y=911% (STD=206-01-01)
②	表面粒子: BodyColor=くすんだ Yellow。EX=253.7, 365nm で発光無し。 内部粒子: BodyColor=Red。EX=253.7, 365nm で赤色発光。ガラス化傾向→乳鉢での粉碎不可能。
③	BodyColor=Yellow。253.7, 365nm で若干黄緑発光。Air 中で破裂する。 完全にガラス化 → 液体となって流れ出し、炉心管・PBN ボートにダメージを与える。
④	BodyColor=クリーム色。253.7, 365nm で発光無し。完全にガラス化。

※①は 400nm 励起白色 LED 用蛍光体として実用化の可能性が有るが、②～④はガラス化するため実用化の可能性は低い。

$\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 焼成試験

◆目的 400nm 励起白色 LED への導入に向け、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ の特性 up を目指す。

◆実験/結果 標準焼成条件から、下表の条件変更を行った。

標準焼成条件: 組成= $(\text{Ca}_{0.97}, \text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$, Top Temp.=1600℃, 焼成雰囲気= NH_3
 Y=911% (STD=206-01-01)

条件変更内容	結果
Eu 組成比=0.06, 0.09, 0.12	組成比=0.08 (標準品) で輝度が最も高い。→詳細な最適化が必要。
焼成雰囲気= N_2	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$ により輝度 1.28 倍に up。Y=1174% (STD=206-01-01)
Top Temp.=1500℃, 1400℃	Top Temp.低下により輝度低下。Y=710% (1400℃, STD=206-01-01)
Ca/Sr 比=5/5, 0/10	Sr 混晶により、緑発光に寄る。✓ Ca/Sr=0/10 で輝度が 1.49 倍に up。Y=1357% (STD=206-01-01)

◆予定 特性改善・特許出願に向け、下記①～④の試験を行う。

- ①付活剤変更 → Eu 濃度最適化、Ca, Pr, Tb, Mn, Sm 付活など
 ②組成の変更 → i. Mg, Ca, Sr, Ba ii. Si, B, Al, Ga, In iii. Ga/Si/O 比
 ③雰囲気最適化 → N_2/NH_3 比、 N_2/H_2 比

EXHIBIT C2

Regarding "Development Monthly Report (R3-1)"

491-100, Oka, Kaminaka-Cho, Anan-Shi, Tokushima-ken
Nichia Corporation
Deputy of Intellectual Property Department Manager
Ichiro MATSUSHITA

04FR3-002 (Form Creation Date: 2002.4)

No. 1/2

President	First Division				Intellectual Property
	Division Manager	Production Center			
		General Manager	Deputy General Manager	Engineer Manager	

R3-1 Summary of Development Monthly Report Section: R3-1 Name: Hiroto TAMAKI

Theme	Schedule			
	July	August	September	October
YAG- , oxide-base phosphors	<ul style="list-style-type: none"> • Production takeover • Improvement of brightness • Improvement of particle size distribution • Experimental production of novel silicates 			
Nitride-base phosphors	<ul style="list-style-type: none"> • Shipment of samples wherein the peak wavelengths are shifted • Experimental production of novel 	<ul style="list-style-type: none"> • Calcination reproducibility test • To improve oxynitride-base phosphors 	<ul style="list-style-type: none"> • Tests for increasing brightness • Experimental production of rare earth nitrides 	

Calcination laboratory capacity (Details of the schedule to be attached)	oxynitrides	• To complete primary construction up to ①-⑤ furnaces		Operation of metal furnaces
Inorganic binders	<ul style="list-style-type: none"> Improvement in curing of SiO₂ binders To start lifetime tests 	Synthesis of novel binders	To compile the lifetime test results	
Theme	Points of the current conditions			Comments
Development of phosphors for LEDs	<p>① Takeover of production of YAG-base phosphors and improvement thereof, specifically, we are developing production and improvement of silicon nitride Red.</p> <p>② Concerning the YAG-base phosphor, exchange of the samples and exchange of the results haven't been sufficiently carried out between the first division and the second division. On July 18, a meeting was held, and we discussed the course of improvement of the YAG phosphor. We decided that we would certainly hold a meeting once a month, and would discuss and adjust the course. (The summary of the types of YAG phosphors to be shipped is attached. The third page)</p> <p>• For the development course of YAG phosphors for LEDs, we will prepare those phosphors which have high brightness and a uniform particle size, and would like them to select the color tone and the particle size. This is the same in other phosphors.</p> <p>• We would like to arrange so that these phosphors can be used in both of the two divisions in accordance with the lamp</p>			

	<p>structure and objective.</p> <p>③ In response to the presentation at the academic conference (US Illumination Association, IA NARIKAWA), the Intellectual Property Department has decided to focus on filing patent application related to nitride-base phosphors. (The Intellectual Property Department Detached Office in Tokyo AKUTAGAWA and others)</p> <p>④ Related to technical maintenance</p> <ul style="list-style-type: none"> • In July, no application was filed. • In August, 3-5 applications are going to be filed. 	
<p>1. Nitride-base phosphors KAMESHIMA, TAWAKI TAKASHIMA, TAWAKI</p>	<p>① Conditions of laboratory where calcination of nitrides is carried out... (a schedule table attached, the fourth page)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Primary construction will be completed by the end of August. <p>Furnaces ①-⑤ will become operable.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Applied for metal furnaces (regular use: 1800°C) and tube furnaces (regular use: 1600°C), metal furnaces will be operated in October. <p>Experiment Results</p> <p>① Samples for certification</p> <ul style="list-style-type: none"> • Samples wherein excitation peak wavelengths were shifted to a range of 610-650nm were prepared in the newly equipped furnaces (regular use: 1600°C). Five types of samples were shipped. In IAL, white color LEDs for certification and bulb color LEDs were prepared experimentally. They have already been subjected to lifetime tests. <p>② Calcination reproducibility</p> <ul style="list-style-type: none"> • Scattered substances were deposited inside the furnaces, and the brightness of calcined products was reduced. • We consider that the cause therefor was due to NH₃ decomposition or blocking of transmittance of infrared rays due 	<p>→ End of August, technical maintenance</p>

	<p>structure and objective.</p> <p>③ In response to the presentation at the academic conference (US Illumination Association, IA NARIKAWA), the Intellectual Property Department has decided to focus on filing patent application related to nitride-base phosphors. (The Intellectual Property Department Detached Office in Tokyo AKUTAGAWA and others)</p> <p>④ Related to technical maintenance</p> <ul style="list-style-type: none"> • In July, no application was filed. • In August, 3-5 applications are going to be filed. 	
<p>1. Nitride-base phosphors KAMESHIMA, TAMAKI TAKASHIMA, TAMAKI</p>	<p>① Conditions of laboratory where calcination of nitrides is carried out... (a schedule table attached, the fourth page)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Primary construction will be completed by the end of August. Furnaces ①-⑤ will become operable. • Applied for metal furnaces (regular use: 1800°C) and tube furnaces (regular use: 1600°C), metal furnaces will be operated in October. <p>Experiment Results</p> <p>① Samples for certification</p> <ul style="list-style-type: none"> • Samples wherein excitation peak wavelengths were shifted to a range of 610-650nm were prepared in the newly equipped furnaces (regular use: 1600°C). Five types of samples were shipped. In IA1, white color LEDs for certification and bulb color LEDs were prepared experimentally. They have already been subjected to lifetime tests. <p>② Calcination reproducibility</p> <ul style="list-style-type: none"> • Scattered substances were deposited inside the furnaces, and the brightness of calcined products was reduced. • We consider that the cause therefor was due to NH₃ decomposition or blocking of transmittance of infrared rays due 	<p>→ End of August, technical maintenance</p>

	<p>to deposited substances inside the furnaces.</p> <ul style="list-style-type: none"> • We are carrying out countermeasures against that. From August to September, we will try to secure reproducibility. <p>③ Improvement of brightness</p> <ul style="list-style-type: none"> • A brightness improvement test was conducted after confirming the reproducibility of calcination. There was no progress. <p>④ Silicon oxynitrides (activated by Eu, green ~ yellow)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Upon direct excitation at 400nm, phosphors having better efficiency than that of the YAG phosphor, which emit yellow light, phosphors having luminescence efficiency similar to that of the SAE phosphor, which emit green light. White color LEDs were experimentally produced from 400nm + CCA + nitride Red + oxynitride Green by IAI. Their efficiency was about 75% of that of the 400 nm + CCA + YAG phosphors. There is room for improvement. <p>⑤ Supply of Sr metal</p> <ul style="list-style-type: none"> • We obtained 4kg of Sr metal produced by Timminco Co., and subjected it to analysis. The price was one twentieths of the existing price. 	
<p>2. Oxide-base phosphors TAKEICHI, KINOSITA, MURASAKI</p>	<p>① Regular YAG phosphors for production of white light LEDs (KINOSHITA)</p> <ul style="list-style-type: none"> • The existing type 206-01 is in the transition to a classification type 206-23. Due to stock shortage, we produced the type 206-23. • Phosphors with improved brightness and phosphors whose color tone was changed were also produced in a medium volume. • All of them are new types, and we will adjust their specs, production processes, and inventory management etc. in 1-2 months. <p>② Improvement of YAG phosphors (MURASAKI)</p>	<p>→ End of August, technical maintenance</p>

	<p>• As the YAG phosphor for LEDs, those which have high brightness, good particle size distribution and a mean particle diameter of 6-7 μm are aimed.</p> <p>• We are considering changing the atmosphere and the Flux. In an $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{BaF}_2$ system, the particle size distribution was good, but the color tone shifted due to the influence of the residual Cl, resulting in reduction of brightness. We are studying the atmosphere, type of flux and amount for taking the countermeasures against that.</p> <p>③ Annealing tests of the YAG phosphor (TAWAKI)</p> <p>• Changing the oxygen concentration, annealing was performed. It was confirmed that the brightness was high in a weakly reduced region.</p> <p>④ BMSE (Ba, Mg silicate activated by Eu, and activated by Eu·Mn) (TAKEICHI)</p> <p>• By excitation of 400 nm LED, phosphors are almost equal in energy efficiency to that of the green SAE phosphor that has the highest brightness. We are considering that they will be applied to green · pink phosphors.</p> <p>• Ethyl silicate reaction products were calcined at high temperature (1250°C), and the highest brightness was confirmed. They were shipped to IAI.</p>
3. Inorganic binders SOFUE, MARUTA	<p>• Currently conducting a series of experiment for clarifying the relationship between a residual organic substance in a binder and lifetime.</p> <p>① Curing test of inorganic binders (SOFUE)</p> <p>• The atmosphere, temperature, temperature increase rate, presence or absence of a phosphor, binder molecular weight, and hydrolysis ratio were tested, and conditions that reduced the amount of the residual organic substances were determined.</p>

	<p>② Lifetime tests (SOFUE, MARUTA)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Sirius type lamps were produced under the conditions that reduced the residual organic substances, and they were subjected to lifetime tests from the end of July. • In September, a lifetime of 1000 hr will be achieved. <p>③ Direct analysis of organic components in a state in which Sirius lamps were equipped (SOFUE)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Data enabling direct analysis were obtained by EDX, FT-IR. However, since there were problems in evaluation of absolute values, we will perform measurement also by WDX. It was fully possible to compare data between samples. <p>④ Synthesis of silica sol binders (MARUTA, SOFUE)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Synthesis tests of materials containing a small amount of residual organic substances, having a strong adhesion force and not causing cracks due to curing were started. 	<p>→ End of August, technical maintenance</p>
<p>4. Novel RED for VED TAKASHIMA, TAMAKI</p>	<ul style="list-style-type: none"> • We filed a patent application on Lu2O2S:Eu phosphor on July 31. • Primary work, takeover • remaining work completed. 	

President	First Division						Intellectual Property
	Division Director	Production Center					
		General Manager	Deputy General Manager	Engineer Manager	Development Department Manager	Development Department Section Manager	

Monthly Report [July 2002]

Division R3-1, Name: Masaru

TAKASHIMA

Calcination test for calcium oxynitride

Object: As a by-product of CESN, luminescent particles of $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$, which emit yellow light are obtained. To produce this phosphor as an objective substance, and experimentally produce oxynitride phosphor having another composition for searching the possibility of its application as a novel phosphor.

Experiment: The following substances ①-④ described in the PDF file were produced. (Top temp.=1600°C, NH_3 atmosphere)

- | | | | |
|---|---|---|---|
| ① | $(\text{Ca}_{0.97}, \text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ | ② | $(\text{Ca}_{0.97}, \text{Eu}_{0.03})_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$ |
| ③ | $(\text{Ca}_{0.97}, \text{Eu}_{0.03})_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2$ | ④ | $(\text{Ca}_{0.97}, \text{Eu}_{0.03})_4\text{Si}_4\text{O}_9\text{N}_2$ |

Results:

①	Body color=yellow, phosphor emitting yellow light, high brightness excited at EX=400nm-Y=911% (STD=206-01-01)
②	Surface particle: body color=dull yellow, no light emission excited at EX=253.7, 365nm Internal particle: body color=red, red light emission excited at EX=253.7, 365nm, tendency of glassification → cannot be crushed in a mortar
③	Body color=yellow, a little yellow-green light emission excited at EX=253.7, 365nm, will rupture in air, completely glassified → liquified, flowing out, and damaging the furnace tube and PBN boat
④	Body color=cream color, no light emission excited at EX=253.7, 365nm, completely glassified

* ① has the possibility of practical application as the phosphor for 400nm excitation white color LEDs. However, since glassification occurs in ② to ④, the possibility of practical application is low.

Calcination test for $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$

Object: In preparation for introduction to the 400nm excitation white

color LEDs, to improve properties of $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$.

Experiment: Conditions shown in the following table were changed from the normal calcination conditions.

Normal calcination conditions: composition= $(\text{Ca}_{0.97}, \text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$, top temp.=1600°C, calcination atmosphere= NH_3 , Y=911% (STD=206-01-01)

Condition changes	Results
Composition ratio of Eu=0.06, 0.09, 0.12	The highest brightness with the composition ratio=0.03 (normal product). →requiring detailed optimization
Calcination atmosphere= N_2	By $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$, the brightness was increased 1.28 times. Y=1174% (ST'D=206-01-01)
Top temp.=1500°C, 1400°C	By decrease of top temperature, the brightness was reduced. Y=710% (1400°C, ST'D=206-01-01)
Ca/Sr ratio=5/5, 0/10	Due to Sr mixed crystal, light emission shifted to green With Ca/Sr=0/10, the brightness was increased 1.49 times. Y=1357% (ST'D=206-01-01)

Schedule: In preparation for improvement of the properties and patent applications, the following ① ~ ④ will be conducted.

① Change of activator → optimization of the Eu concentration, activated with Ce, Pr, Tb, Mn, Sm and the like

② Change of composition→
 i. Mg, Ca, Sr, Ba
 ii. Si, B, Al, Ga, In
 iii. Ca/Si/O ratio

③ Optimization of atmosphere → N_2/NH_3 ratio, N_2/H_2 ratio

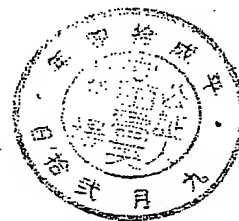
EXHIBIT D

「開発月報 (R 3-1)」について

徳島県阿南市上中町岡 491 番地 100

日亜化学工業株式会社

知財部長代行 松 下 一 郎



確定日付
H29 年 9 月 26 日


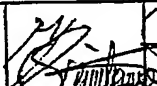


社長	第一部門					知財
部門長	生産本部					
	本部長	副本部長	技師長	開発部長	開発課長	
(印)	(印)	(印)	(印)	(印)	(印)	(印)

R3-1 平成 月開発月報まとめ

部署 R3-1 氏名 玉置 寛人

テーマ	スケジュール			
	7月	8月	9月	10月
YAG・酸化物系	製造引き継ぎ 輝度 UP、分布改良 新規シリケート試作	←輝度 UP 品にめど	←改良品中量へ、 STL への サンプルワーク開始	←
ナイトライト系	ピーク波長変更品出荷 新規オキシナイトライト試作	焼成再現にめど オキシナイトライト改良	高輝度化試験 希土類ナイトライト試作	←
焼成実験室・キャバ (詳細予定添付)		1 次工事完了 ①～⑤号炉まで		メタル合成炉据付・稼働
無機バインダー	SiO ₂ バインダー硬化改良 実装ライフ試験開始	←	←	←
テーマ	現状要点			コメント
LED 用蛍光体開発	①YAG コア改良品(球状、平均粒径 7～8μm、輝度 206-01 比 125～135%)。			←ほぼ理想に近い
	7/27、LA1 にサンプル出荷。← 村崎月報参照			
	・LED の輝度 UP、歩留まり向上のため、コア改良品の ST へのサンプルワークを 9 月			←定例 Mtg 9/M 予定
	に実施する。(206-23 分級法改良品のサンプルワークも行う予定)			
	②先月、窒化物系 RED 蛍光体の焼成再現に問題があった。			
	炉心管状態、雰囲気制御で再現の見通しはついた。			
	③紫外 LED 用、GREEN～YELLOW 蛍光体として、Ba-Mg シリケート系と、			
	Ca-Sr シリコンオキシナイトライト系試験中。400nm 励起下で最も輝度の高い蛍光体			
	SAE 比、80～90%達成できた。改良を継続する。			
	・TG-WhiteLED 中に使用されている蛍光体が、これら Si 系蛍光体と類似組成			←YAG では無い
1. ナイトライト蛍光体 亀島・高島・玉置	である。周辺組成の調査・合成開始。			
	④無機バインダーを用いたシリウスライフ試験で、蛍光体の種類によりライフ特性が、			
	大きく異なる結果となった。種々蛍光体ライフ試験を早急に行うためライフユニット			
	をバインダー試験室内に増設中。(有機との相関性は継続検討)			
	⑤技術保全			
	・知財部が窒化物、蛍光体-LED 権利化を強化する方針。約 15 件の出願準備。			
	①ナイトライト焼成実験室状況…(スケジュール表添付 3 ページ目)			
	・1 次工事ほぼ完了。①～④号炉運転可能。⑤号炉は 9/10 から運転可能。			
	・その他の設備も計画通り進行中。			
	②再現試験 (亀島)			
	・焼成雰囲気、NH ₃ 、N ₂ 、H ₂ /N ₂ 、NH ₃ /N ₂ 混合ガスで試験。NH ₃ 流量増加で、			
	特性向上。炉内堆積物、炉心管劣化で NH ₃ 分解が進んでいると予測する。			
	N ₂ 、H ₂ /N ₂ でも 70～80%輝度は達成されたが、100%同等品は出来なかった。			
	今後は、雰囲気制御と炉心管状態の維持管理を工夫する。			

持ちテーマ	現 状 要 点	コ メ ン ト
	③輝度 UP	
	・炉が安定 9 月より実施可。タル炉購入メーカーでの 1800℃焼成試験計画中。	
	④シリコンオキシナイトライド (Eu 付活 GREEN~YELLOW) (高島)	←技術保全 9/B 予
	・Sr/Si 組成、Eu 最適化、Mg、Ca、Sr、Ba 混晶、B 添加などの条件を試験。	
	・1)400nm+CCA+YAG、2)400nm+CCA+シリコンオキシナイトライド+ナイトライド RED	
	3)400nm+CCA+SAE+ナイトライド RED の白色 LED 作成。	
	それぞれ、100%、90%、95%の輝度比でほぼ同等。検討の価値あり継続。	
	⑤Sr タル供給 (T 社製品試験、価格が堺化学の 1/20)	
	・Al、Mg 多いが、Fe、Ba は堺より少ない。精製なしで実用試験を実施中。	
2. 酸化物系蛍光体 武市・木下・村崎	⑥化審法少量新規化合物届け出書類完成	←9/6 届け出予定
	①白色 LED 製造用レギュラー YAG (木下)	
	206-23.....01 からのタイプ変更中。7~8 月で 70kg。10 月 40kg 出荷予定。	2 年内 使用確定量 10
	現行法での収率悪く、9 月に分級法改良品を試作予定。	←コア改良品との
	206-22.....光度 UP 品再現。30kg 試作中。	優先順は ST と相
	②YAG のコア改良 (村崎)	
	・LED 用として、球状、輝度が高く、粒度分布の良い、6~7μm の物を目指す。	← 基本的構想
	・NH4Cl+BaF2 系 Flux、雰囲気最適化でほぼ理想に近いものが得られた。	
	Gd 入り品、Ga 入り品とも LA1 で評価中。	
	・レギュラー品と色調同等品は、導入を目指して ST ヘサンプル出荷予定。	
	③BMSE (Ba、Mg シリケート Eu 付活、Eu・Mn 付活) (武市)	←9/B 技術保全予定
	・400nmLED 励起で、現在、最も輝度の高い Green 蛍光体 SAE とエネルギー効率	
3. 無機バインダー 祖父江・丸田	はほぼ同等、Green・Pink 用途として検討。LA1 でランプ試作中。	
	・Ca、Sr 添加品を含め周辺組成の焼成検討中。	
	④朝日ラバー向け蛍光体、現状日垂品は使用されておらず導入目指す。	←TKY で 8/30 Mtg
	・バインダー中の残留有機とライフの関係を明らかにする一連の試験を実施中。	
	①シリウスライフ試験 (祖父江・丸田)	
	・先月、硬化条件を決定し、400nm の 1mm チップと YAG を用いてシリウスのライフ	
	試験を開始した。しかし、有機量に関係なく 100hr でチップ表面が黒化し、	
	輝度が 30~50%に低下。	
	・急きょ比較のため、SAE を用い同条件で、ランプ試作、ライフ試験を実施。	
	SAE との組み合わせでは、100hr 後輝度維持率が 99%以上であった。	
	・蛍光体に劣化 促進要因が含まれていると判断し、SQ、NQ に解析依頼。	
	特に YAG に含まれる残留 Flux に注目している。	
	・今後、1) 黒化原因解明	
	2) 種々蛍光体ライフ投入	
	②残留有機低減試験、有機定量試験 (丸田・祖父江)	
	・加熱方法変更や、光と熱の組み合わせによる残留有機低減方法を検討中。	
	・EPMA 評価を検討中。	
	③新規バインダー (新規ゾル、透明セメントを調査中)	

社長	第一部門					知財
	部門長	生産本部				
		本部長	副本部長	技師長	開発部長	
						

月報

部署： R3

氏名： 高島 優

オキシナイトライド系 Phos. 焼成試験

◆目的 黄色発光蛍光体である $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$) の白色 LED への導入および特許権利化を目指す。焼成条件の最適化・特性確認を行う。

◆実験 これまでに最高輝度の得られた焼成条件にて、Eu 濃度・Sr/Ca 比の最適化を行った。
[焼成条件； 組成= $\text{M}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($\text{M}=\text{Sr}/\text{Ca}$), Tbp 温度=1600℃, 焼成雰囲気= N_2]

◆結果

①Eu 濃度変更 [$\text{Sr}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$]

- ・励起光の波長により、最適 Eu 濃度が異なる。(Fig.1, 2)
- ・Eu 濃度の増加に伴いピーク波長が red shift し、色度も赤側に寄る。(EX=400nm, 460nm 同じ傾向)

②Sr/Ca 比変更 [$\text{Sr}_x\text{Ca}_{(0.97-x)}\text{Eu}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$]

- ・Sr/Ca 比の増加により発光効率が向上し、Sr/Ca=7/10 で最大となった。(EX=400nm, 460nm 同じ傾向)
- ・Sr/Ca 比の増加に伴いピーク波長が blue shift し、色度が緑側に寄る。(EX=400nm, 460nm 同じ傾向)

	Y (%)	E (%)	Q (%)	x	y	λ_p
400nm (ST'D=230-01-01)	101.1	86.4	90.4	0.372	0.593	544nm
460nm (ST'D=206-01-01)	92.5	75.9	72.4	0.400	0.578	550nm

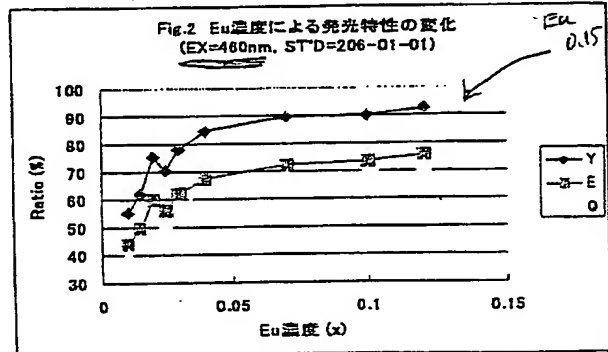
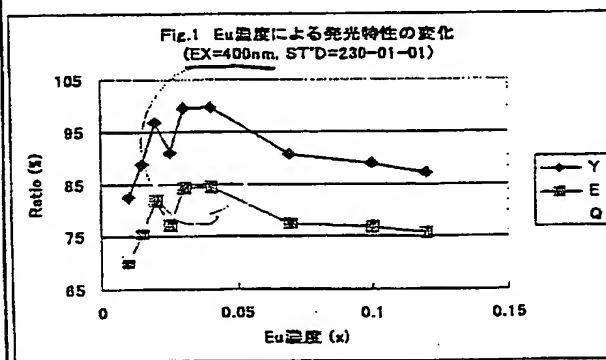
Table.1 最高輝度 Sample の発光特性

◆コメント

Eu 濃度を増加する事で EX=460nm での発光効率が大幅に向上し、白色 LED (EX=400, 460nm) への導入を狙えるレベルに達した。また YAG+無機バインダーの組み合わせにより LED の Life 特性が低下するとの報告(R3-1 祖父江氏)があり、この点からもオキシナイトライド系 Phos. のメリットがある。さらに TG 白色 LED の分析結果(SQ3 榊氏)より、TG が黄色発光 Phos. としてオキシナイトライドを使用している可能性がある。以上の観点より、本 Phos. の特性向上、特許権利化を目指す。

◆予定

- ①Sr, Ca 以外のアルカリ土類金属を導入する。
- ②Si サイトへ B, Al のドーピングを行う。



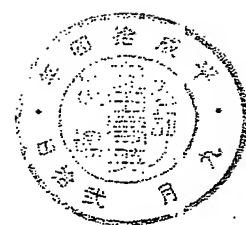


EXHIBIT D1

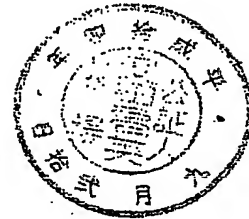
「開発月報 (R 3-1)」について

Yasuda's seal

徳島県阿南市上中町岡 491 番地 100

日亜化学工業株式会社

知財部長代行 松 下 一 郎



Ogawa's signature

No. 1/2

知財

Ichinomiya's

社長	第一部門	生産本部	開発部長	開発課長
部門長	本部長	副本部長	技師長	

R3-1 平成

開発月報まとめ

荒井 部署 R3-1 氏名 玉置 寛人



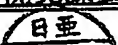
テーマ	スケジュール			
	7月	8月	9月	10月
YAG・酸化物系	製造引き継ぎ 輝度 UP、分布改良 新規シリケート試作	←輝度 UP 品にめど	←改良品中量へ、 STL への サンプルワーク開始	←
ナイトライト系	ピーク波長変更品出荷 新規オキシナイトライト試作	焼成再現にめど オキシナイトライト改良	高輝度化試験 希土類ナイトライト試作	←
焼成実験室・キャパ (詳細予定添付)		1 次工事完了 ①～⑤号炉まで		メタル合成炉据付・稼働
無機バインダー	SiO2 バインダー硬化改良 実装ライフ試験開始	←	←	←

テーマ	現状要点	コメント
LED 用蛍光体開発	①YAG コア改良品(球状、平均粒径 7～8 μm、輝度 206-01 比 125～135%)。	←ほぼ理想に近い
	7/27、LA1 にサンプル出荷。 ← 村崎月報参照	
	・LED の輝度 UP、歩留まり向上のため、コア改良品の ST へのサンプルワークを 9 月に実施する。(206-23 分級法改良品のサンプルワークも行う予定)	←定例 Mtg 9/M 予定
	②先月、窒化物系 RED 蛍光体の焼成再現に問題があった。	
	炉心管状態、雰囲気制御で再現の見通しはついた。	
	③紫外 LED 用、GREEN～YELLOW 蛍光体として、Ba-Mg シリケート系と、Ca-Sr シエオキシナイトライト系試験中。 400nm 励起下で最も輝度の高い蛍光体 SAE 比、80～90%達成できた。改良を継続する。	
	・TG-WhiteLED 中に使用されている蛍光体が、これら Si 系蛍光体と類似組成である。周辺組成の調査・合成開始。	←YAG では無い
	④無機バインダーを用いたシリウスライフ試験で、蛍光体の種類によりライフ特性が、大きく異なる結果となった。種々蛍光体ライフ試験を早急に行うためライフユニットをバインダー試験室内に増設中。(有機との相関性は継続検討)	
	⑤技術保全	
	・知財部が窒化物、蛍光体-LED 権利化を強化する方針。約 15 件の出願準備。	
1. ナイトライト蛍光体 亀島・高島・玉置	①ナイトライト焼成実験室状況・・・(スケジュール表添付 3 ページ目)	
	・1 次工事ほぼ完了。①～④号炉運転可能。⑤号炉は 9/10 から運転可能。	
	・その他の設備も計画通り進行中。	
	②再現試験 (亀島)	
	・焼成雰囲気、NH3、N2、H2/N2、NH3/N2 混合ガスで試験。NH3 流量増加で、特性向上。炉内堆積物、炉心管劣化で NH3 分解が進んでいると予測する。。	
	N2、H2/N2 でも 70～80%輝度は達成されたが、100%同等品は出来なかった。	
	今後は、雰囲気制御と炉心管状態の維持管理を工夫する。	

Present
Invention

持ちテーマ	現 状 要 点	コ メ ン ト
	③輝度 UP ・炉が安定 9 月より実施可。XAL炉購入メーカーでの 1800°C焼成試験計画中。	
	④シリコンオキシナイトライド (Eu 付活 GREEN~YELLOW) (高島)	←技術保全 9/B 予
	・Sr/Si 組成、Eu 最適化、Mg、Ca、Sr、Ba 混晶、B 添加などの条件を試験。	
	・1)400nm+CCA+YAG、2)400nm+CCA+シリコンオキシナイトライド+ナイトライド RED	
	3)400nm+CCA+SAE+ナイトライド RED の白色 LED 作成。	
	それぞれ、100%、90%、95%の輝度比でほぼ同等。検討の価値あり継続。	
	⑤Sr XAL供給 (T 社製品試験、価格が堺化学の 1/20)	
	・Al、Mg 多いが、Fe、Ba は堺より少ない。精製なしで実用試験を実施中。	
	⑥化審法少量新規化合物届け出書類完成	←9/6 届け出予定
2. 酸化物系蛍光体 武市・木下・村崎	①白色 LED 製造用レギュラー YAG (木下)	
	206-23.....01 からのタイプ変更中。7~8 月で 70kg。10 月 40kg 出荷予定。	※年内使用推定量 10
	現行法での収率悪く、9 月に分級法改良品を試作予定。	←コア改良品との
	206-22.....光度 UP 品再現。30kg 試作中。	優先順は ST と相
	②YAG のコア改良 (村崎)	
	・LED 用として、球状、輝度が高く、粒度分布の良い、6~7 μm の物を目指す。	← 基本的構想
	・NH4Cl+BaF2 系 Flux、雰囲気最適化でほぼ理想に近いものが得られた。	
	Gd 入り品、Ga 入り品とも LA1 で評価中。	
	・レギュラー品と色調同等品は、導入を目指して ST へサンプル出荷予定。	
	③BMSE (Ba、Mg シリケート Eu 付活、Eu・Mn 付活) (武市)	←9/B 技術保全予定
	・400nmLED 励起で、現在、最も輝度の高い Green 蛍光体 SAE とエネルギー効率	
	はほぼ同等、Green・Pink 用途として検討。LA1 でランプ試作中。	
	・Ca、Sr 添加品を含め周辺組成の焼成検討中。	
	④朝日ラバー向け蛍光体、現状日亜品は使用されておらず導入目指す。	←TKY で 8/30 Mtg
3. 無機バインダー 祖父江・丸田	・バインダー中の残留有機とライフの関係を明らかにする一連の試験を実施中。	
	①シリウスライフ試験 (祖父江・丸田)	
	・先月、硬化条件を決定し、400nm の 1mm チップと YAG を用いてシリウスのライフ	
	試験を開始した。しかし、有機量に関係なく 100hr でチップ表面が黒化し、	
	輝度が 30~50%に低下。	
	・急ぎよ比較のため、SAE を用い同条件で、ランプ試作、ライフ試験を実施。	
	SAE との組み合わせでは、100hr 後輝度維持率が 99%以上であった。	
	・蛍光体に劣化 促進要因が含まれていると判断し、SQ、NQ に解析依頼。	
	特に YAG に含まれる残留 Flux に注目している。	
	・今後、1) 黒化原因解明	
	2) 種々蛍光体ライフ投入	
	②残留有機低減試験、有機定量試験 (丸田・祖父江)	
	・加熱方法変更や、光と熱の組み合わせによる残留有機低減方法を検討中。	
	・EPMA 評価を検討中。	
	③新規バインダー (新規ゾル、透明セメントを調査中)	

Yamakawa's signature

社長	第一部門					知財
	部門長	生産本部				
		本部長	副本部長	技師長	開発部長	
						

月報

部署: R3-1

氏名: 高島 優

オキシナイトライド系 Phos. 焼成試験

◆目的 黄色発光蛍光体である $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$) の白色 LED への導入および特許権利化を目指し、焼成条件の最適化・特性確認を行う。

◆実験 これまでに最高輝度の得られた焼成条件にて、Eu 濃度・Sr/Ca 比の最適化を行った。
 (焼成条件: 組成 = $\text{M}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($\text{M}=\text{Sr}/\text{Ca}$), Tbp 温度 = 1600°C , 焼成雰囲気 = N_2)

◆結果

① Eu 濃度変更 [$\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$]

- ・励起光の波長により、最適 Eu 濃度が異なる。(Fig.1, 2)
- ・Eu 濃度の増加に伴いピーク波長が red shift し、色度も赤側に寄る。(EX=400nm, 460nm 同じ傾向)

② Sr/Ca 比変更 [$\text{Sr}_x\text{Ca}_{(1.97-x)}\text{Eu}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$]

- ・Sr/Ca 比の増加により発光効率が向上し、Sr/Ca=7/10 で最大となった。(EX=400nm, 460nm 同じ傾向)
- ・Sr/Ca 比の増加に伴いピーク波長が blue shift し、色度が緑側に寄る。(EX=400nm, 460nm 同じ傾向)

	Y (%)	E (%)	Q (%)	x	y	λ_p
400nm (STD=230-01-01)	101.1	86.4	90.4	0.372	0.593	544nm
460nm (STD=206-01-01)	92.5	75.9	72.4	0.400	0.578	550nm

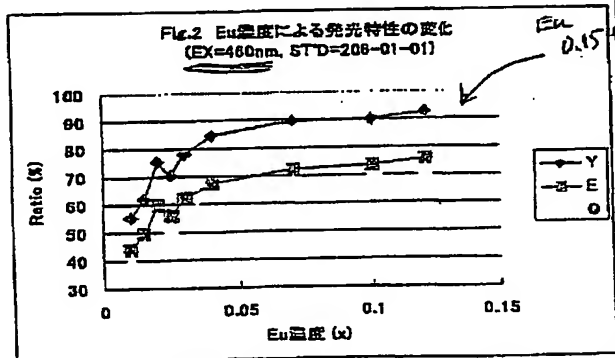
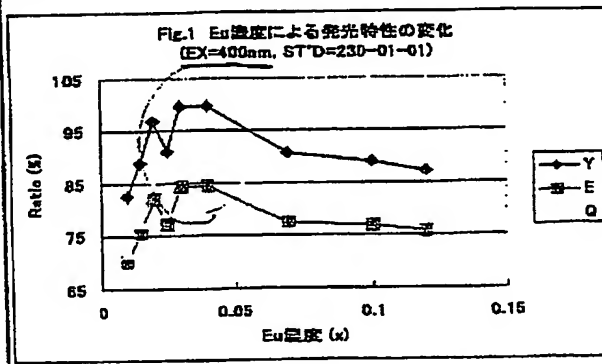
Table.1 最高輝度 Sample の発光特性

◆コメント

Eu 濃度を増加する事で EX=460nm での発光効率が大幅に向上し、白色 LED (EX=400, 460nm) への導入を狙えるレベルに達した。また YAG+無機バインダーの組み合わせにより LED の Life 特性が低下するとの報告(R3-1 祖父江氏)があり、この点からもオキシナイトライド系 Phos. のメリットがある。さらに TG 白色 LED の分析結果(SQ3 榊氏)より、TG が黄色発光 Phos. としてオキシナイトライドを使用している可能性がある。以上の観点より、本 Phos. の特性向上、特許権利化を目指す。

◆予定

- ① Sr, Ca 以外のアルカリ土類金属を導入する。 ② Si サイトへ B, Al のドーピングを行う。



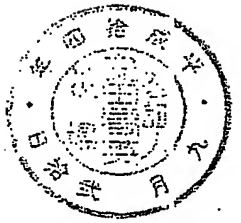


EXHIBIT D2

02-K-428

Regarding "Development Monthly Report (R3-1)"

491-100, Oka, Kaminaka-Cho, Anan-Shi, Tokushima-ken
Nichia Corporation
Deputy of Intellectual Property Department Manager
Ichiro MATSUSHITA

04FR3-002 (Form Creation Date:

No. 1/2

President	First Division					Intellectual Property
	Division Director	Production Center			Development Department Section Manager	
		General Manager	Deputy General Manager	Engineer Manager		

R3-1 Summary of

Development Monthly Report

Section: R3-1 Name: Hiroto TAMAKI

Theme	Schedule			
	July	August	September	October
YAG- and oxide-base phosphors	<ul style="list-style-type: none"> Production takeover Improvement of brightness Improvement of particle size distribution Experimental production of novel silicates 	<ul style="list-style-type: none"> To complete samples with improved brightness 	<ul style="list-style-type: none"> To a medium volume production of samples with improved brightness To start sampling work to STL 	←
Nitride-base phosphors	<ul style="list-style-type: none"> Shipment of samples wherein the peak wavelengths are shifted Experimental production of novel 	<ul style="list-style-type: none"> To complete calcination reproducibility To improve oxinitride-base phosphors 	<ul style="list-style-type: none"> Tests for increasing brightness Experimental production of rare earth nitride-type 	←

	oxinitrides	To complete primary construction Up to ①-⑤ furnaces	phosphors	Installation and operation of metal furnaces
Calcination laboratory capacity (Details of the schedule to be attached)				
Inorganic binders	<ul style="list-style-type: none"> Improvement in curing of SiO₂ binders To start lifetime tests 	←	←	←
Theme	Points of the current conditions			Comments
Development of phosphors for LEDs	<p>① YAG samples with improved cores (spherical, mean particle diameter 7-8 μm, brightness 125-135% compared with that of 206-01 sample) Samples were shipped to IAI on July 27. Refer to Murasaki Monthly Report.</p> <ul style="list-style-type: none"> Sampling work of samples with improved cores to ST will be conducted in order to improve brightness and yield of LEDs in September. (Sampling work of 206-23 sample obtained by the improved classification method will also be conducted.) <p>② Last month, there was a problem in calcination reproducibility of a nitride-base RED phosphor. Prospects for reproduction have become brighter by control of the state of the furnace tube and the atmosphere control.</p> <p>③ As GREEN-YELLOW phosphors for ultraviolet LEDs, currently conducting tests of Ba-Mg silicate- and Ca-Sr silicon oxynitride-base phosphors. Achieved 80-90% of the SAE phosphor having the highest brightness under excitation at 400nm. Will continue improvement.</p>			← nearly ideal

	<p>• The phosphor used in TG-White color LEDs has the composition similar to the composition of these Si-base phosphors. Started research and synthesis of peripheral compositions.</p> <p>④ In the Sirius life tests using an inorganic binder, lifetime characteristics greatly differed depending on the type of phosphor. In order to conduct lifetime tests of various phosphors immediately, currently installing more life units in the binder test room. (Will continue to study correlation with organic binders.)</p> <p>⑤ Technical maintenance</p> <p>• The Intellectual Department will focus on granting of patent rights related to nitride phosphor LEDs. Currently preparing about 15 patent applications.</p>	← not YAG
<p>1. Nitride-base phosphors KAMEJIMA, TAKASHIMA, TAWAKI</p>	<p>① Conditions of laboratory where calcination of nitrides is carried out... (a schedule table attached, the third page)</p> <p>• Primary construction almost completed. Furnaces ①-④ are operable. Furnace ⑤ will be operable from September 10.</p> <p>• Other facilities are in progress as planned.</p> <p>② Reproducibility test (KAMEJIMA)</p> <p>• A test was conducted in a calcination atmosphere that is a mixed gas consisting of NH_3, N_2, H_2/N_2, NH_3/N_2. The properties were improved by an increase of the NH_3 flow rate. It is predicted that decomposition of NH_3 is advanced due to the deposition inside the furnaces and deterioration of the furnace tubes. Even in an atmosphere consisting of N_2 and H_2/N_2, 70-80% of the brightness was achieved. However, a 100% equivalent sample was not produced.</p> <p>From now on, we will contrive control of the atmosphere and maintenance of the condition of the furnace tubes.</p>	

	<p>③ Brightness UP</p> <ul style="list-style-type: none"> The furnaces have become stable, and will be operable from September. Planning to carry out calcination tests at 1800°C at the manufacturer of the furnaces, from which we purchased. ④ Silicon oxynitrides (activated by Eu, GREEN-YELLOW) (TAKASHIMA) <ul style="list-style-type: none"> Conditions including the Sr/Si composition, Eu optimization, molar ratio of Mg, Ca, Sr, Ba, and doping of B were tested. White color LEDs as follows were produced: 1) 400 nm + CCA + YAG, 2) 400 nm + CCA + silicon oxynitride + nitride RED, 3) 400 nm + CCA + SAE + nitride Red. In the brightness ratios of 100%, 90%, they were almost equal to one another. It was worth studying and so we will continue studying. ⑤ Sr metal was supplied (a product manufactured by T Corporation was used for tests, its price was one twentieths of that of SAKAI KAGAKU). The contents of Al, Mg are larger than those of SAKAI KAGAKU, but the contents of Fe, Ba are smaller than those of SAKAI KAGAKU. Practical tests are being conducted without purification. ⑥ A document for reporting a small amount of novel compounds in accordance with the law concerning examination of chemicals and regulation of production etc. of chemicals was completed. 	<p>Technical maintenance scheduled on September B?</p>
<p>2. Oxide-base phosphors TAKEICHI, KINOSHITA, MURASAKI</p>	<p>① Regular YAG-base phosphor for white color LEDs (KINOSHITA) 206-23...The type is being changed from 01. 70 kg of samples were shipped in July and August. 40 kg of samples will be shipped in October. The yield under the current method is poor, and samples where the classification method was improved will be produced experimentally.</p> <p>206-22...Reproduction of samples with improved brightness. 30</p>	<p>←scheduled to be submitted on September 6</p> <p>←the estimated amount used by the two divisions</p> <p>←concerning if this product has priority over the core improved</p>

	<p>kg of samples are being produced experimentally.</p> <p>② Improvement of YAG cores (MURASAKI)</p> <ul style="list-style-type: none"> For LEDs, those which have a spherical shape, high brightness, good particle size distribution and a mean diameter of 6-7 μm are aimed. By using the $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{BaF}_2$ based flux, and optimizing the atmosphere, those which had almost ideal properties were obtained. <p>Both samples containing Gd and samples containing Ga are being evaluated in IAL.</p> <ul style="list-style-type: none"> Those having color tone equal to that of regular products will be shipped to ST, aiming the introduction of them. <p>③ FMSE (Ba, Mg silicate activated by Eu, or activated by Eu·Mn) (TAKEICHI)</p> <ul style="list-style-type: none"> The phosphor was excited at 400nm, it was almost equal in energy efficiency to the Green phosphor SAE, which currently had the highest brightness. We are studying if the phosphor can be used for the Green·Pink application. We are making lamps experimentally at IAL. Calcination of peripheral compositions including Ca^{2+}, Sr^{2+} doped samples is under study. <p>④ Among phosphors for ASAHI RUBBER INC., no current NICHIA products are used, aiming to introduce the products to them.</p>	<p>product, will consult with ST basic concept</p> <p>Technical maintenance scheduled on September B?</p> <p>a meeting at TKY, on August 30,</p>
<p>3. Inorganic binders SOFUE, MARUTA</p>	<ul style="list-style-type: none"> Currently conducting a series of experiment for clarifying the relationship between a residual organic substance in a binder and a lifetime. <p>① Sirius lifetime test (SOFUE, MARUTA)</p> <ul style="list-style-type: none"> Last month, curing conditions were determined. Using 1-mm chips excited at 400 nm and the YAG phosphor, the lifetime test was conducted by the Sirius. However, the chip surfaces were 	

	<p>darkened 100 hours after, regardless of the amount of the organic substance. Brightness was reduced to 30-50 %.</p> <ul style="list-style-type: none">• For comparison, using the SAE phosphor, lamps were experimentally produced under the same conditions on very short notice, and the lifetime test was conducted. With a combination with the SAE phosphor, the brightness maintenance ratio after 100hr was 99% or more.• Judging that a deterioration acceleration factor is contained in the phosphor, we asked SQ, NQ for analysis. In particular, we are focusing on the residual flux contained in the YAG phosphor.• From now, we will 1) elucidate the cause of darkening, and 2) subject various phosphors to lifetime tests. <p>② Test for reducing the amount of residual organic chemical substances, quantitative test for an organic chemical substance (MARUTA-SOFUE)</p> <ul style="list-style-type: none">• A method for reducing the amount of residual organic substances by means of changing the heating method or a combination of light and heat is under studying.• FEVA evaluation is under studying. <p>③ Novel binders (novel sols, transparent cements are under investigation.)</p>
--	--

President	First Division						Intel- lectual Property
	Division Director	Production Center					
		General Manager	Deputy General Manager	Engineer Manager	Development Department Manager	Development Department Section Manager	

Monthly Report

Position R3-1, Name: Masaru TAKASHIMA

Calcination test for oxynitride-base phosphors

Object: To optimize calcination conditions and to confirm the properties, aiming introduction of $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$) that is a phosphor emitting yellow light to a white color LED, and granting of patent rights.

Experiment: Under the calcination conditions wherein the highest brightness was obtained so far, optimization of the Eu concentration and the Sr/Ca ratio was performed.

[calcination conditions; composition = $\text{M}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($\text{M}=\text{Sr/Ca}$), top temperature=1600°C, calcination atmosphere= N_2]

Results:

① Change of Eu concentration [$\text{Sr}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$]

- The optimal Eu concentration differed depending on the wavelength of the excitation light. (Figs. 1, 2)
- The peak wavelength was shifted to the red side, accompanied by an increase of the Eu concentration, and the chromaticity was also shifted to the red side. (The same tendency at EX=400 nm, 460 nm.)

② Change of Sr/Ca ratio [$\text{Sr}_x\text{Ca}_{(0.97-x)}\text{Eu}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$]

- The luminescence efficiency was improved by an increase of the Sr/Ca ratio, and Sr/Ca = 7/10 exhibited the highest luminescence efficiency. (The same tendency at EX=400 nm, 460 nm.)
- The peak wavelength was shifted to the blue side, accompanied by an increase of the Sr/Ca ratio, and the chromaticity was shifted to the green side. (The same tendency at EX=400 nm, 460 nm.)

	Y(%)	E(%)	Q(%)	x	Y	λ_p
400nm (ST'D=230-01-01)	101.1	86.4	90.4	0.372	0.593	544nm
460nm (ST'D=206-01-01)	92.5	75.9	72.4	0.400	0.578	550nm

Table 1 luminescent properties of samples with highest
luminescence

Comments:

The increase of the Eu concentration greatly improved the luminescent efficiency when excited at EX=460 nm, reaching a level from which it is possible to target the introduction to the white color LED (EX=400, 460 nm). Further, there was a report (from R3-1 SOFUE) that the lifetime characteristics of the LED were deteriorated by the combination of the YAG-base phosphor + the inorganic binder. This also proves the advantage of the oxynitride-base phosphor. Further, the analysis results of the TG white color LED (SQ3 SAKAKI) suggests the possibility that TG use oxynitride as the phosphor emitting yellow light. From the above viewpoint, we aim to improve the properties of the present phosphor, and obtain patent rights.

Schedule:

- ① Alkaline earth metals other than Sr, Ca are introduced.
- ② B, Al are doped into the Si site.

Fig. 1 Changes in luminescent properties depending on Eu concentration

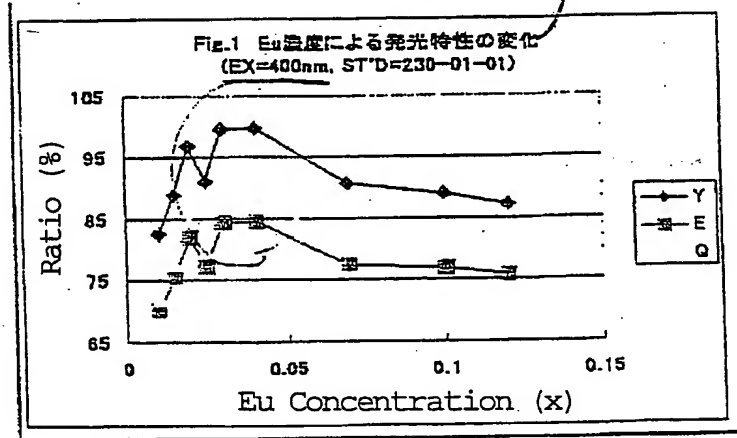


Fig. 2 Changes in luminescent properties depending on Eu concentration

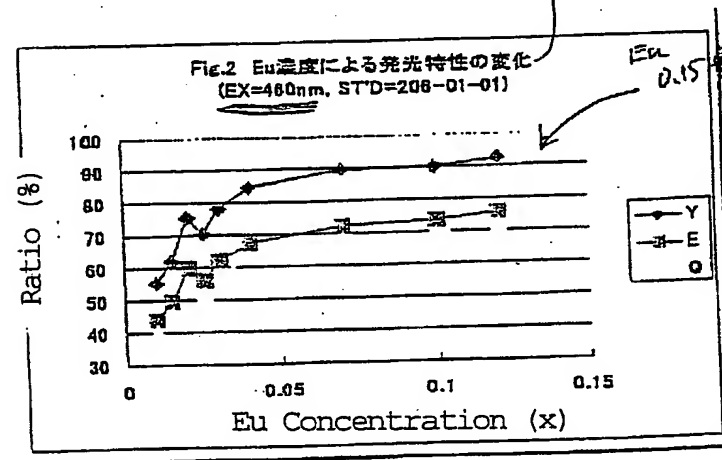


Fig. 1 Changes in luminescent properties depending on Eu concentration
Ratio (%)

Eu Concentration (x)

Fig. 2 Changes in luminescent properties depending on Eu concentration
Ratio (%)

Eu Concentration (x)

EXHIBIT E



02-K-509

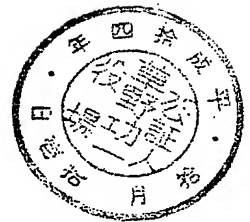
10

「開発月報（R3-1）」について



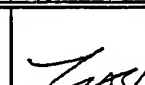
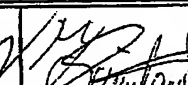
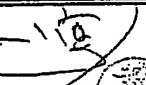


徳島県阿南市上中町岡491番地100

日亜化学工業株式会社

知財部長代行 松 下 一



確定日付
1851号

社長	第一部門					知財
	部門長	生産本部				
		本部長	副本部長	技師長	開発部長	
						

R3-1

月開発月報まとめ

部署 R3-1 氏名 玉置 寛人

テーマ	スケジュール			
	8月	9月	10月	11月
YAG・酸化物系	輝度・粒度改良にめど	輝度、粒度分布改良品 LA1、STにサンプル出荷	←結果を確認しながら 改良を継続	←
ナイトライト系	炉の状態安定 製造にめど	ナイトライト再現サンプル出荷 シリコンオキシナイトライト改良	←結果を確認し改良 電球色LEDの製造試験	←
焼成実験室・キャパ (詳細予定添付)	1次工事完了 ①～⑤号炉まで	設備立ち上げ —	←継続 追加炉の設置準備	タル合成炉据付他
無機バインダー	シリウス評価の準備 バインダー硬化条件検討	シリウス(高負荷)評価開始 蛍光体、バインダー劣化の 機構解明と対策	←継続 蛍光体・バインダー改良 品試作し評価	←

テーマ	現状要点	コメント
LED 用蛍光体開発 状況	・北米学会での日亜電球色LED発表を受けて、製品化の課題を抽出する為に	
	電球色LED製造試験をLA主導で行うこととなった。まず、5φランプで10月	
	試作ライン、年末までにSL製造ラインでの試験を行い製造バラツキなど確認予定。	
	(その他、高出力タイプ、ジェッターでの試験も行う)	
	・第1部門と第2部門の蛍光体サンプル窓口が、LA1-R3-1に1本化された。	
	これに伴い、STに出荷するサンプルも1度はLA1を通す事にする。	
	・STCのデンスー向けミルキーGの社内打合せに出席した。車載用照明ではトヨタが	
	世界で最も進んでいると考えられ、トヨタへの採用は重要である。朝日ラーを	
	含めLED製造各社トヨタ戦略色LEDの採用に向けて開発を進めている。	
	(村崎君が試作中の朝日ラー向け高輝度YAGもこの用途をにらんだもの)	
	会で、STCの蛍光体選択に関して疑問点があり、サンプル3種を提案した。	
	・今後、蛍光体を用いた新規LED仕様検討には必ず出席し、的確に情報交換	← LA1に依頼済み
	交換することで開発速度を上げられると考える。	
	・また、各課員の技術向上のため、蛍光体-LEDの相互勉強会を企画する。	← LA1に依頼済み
	・YAG、ナイトライトREDともに改良、安定製造条件出しが進みつつある。今月から	
	実使用(今後、ライン試験も含む)での効果を確認する段階に入った。	
	・シリウス評価設備がR3-1バインダー室に完備され、高負荷時(電流、熱、光密度、	
	各波長)の劣化試験が行える様になった。この設備は、現在日亜で最も負荷	
	の高い試験が可能であり、今後のLED高出力化・短波長化に対し、蛍光体、	
	バインダーの劣化特性データを蓄積し、改良につなげて行く。Ce ³⁺ → Ce ⁴⁺ SiO ₂ → Si ₃ N ₄	
	・400nm紫外に対するYAG劣化に、付活剤Ceが関与している知見が得られた	
	・SQのTEM撮影により、ナイトライト蛍光体中にアモルファス層が存在している事が	←SQのTEM撮影及び
	確認された。シリウスでの劣化との関連が予測され、今後確認する。	評価技術は高い

大量新規化学
物質の製造
許可はあつた

(五)

持ちテーマ	現 状 要 点	コ メ ン ト
1. YAG、 酸化物蛍光体 (村崎、木下、武市)	<p>①改良 YAG(→ 村崎月報参照)</p> <p>改良品(球状、平均粒径 7~8μm、輝度 206-01 比 125~135%)を各色で準備 LA、ST での評価を開始した。ST には粒径を上げると歩留まりが落ちるとの 経験則があるらしい。R3-1 は、粒径を上げ界面を減少させ光透過率を上げ 輝度を改良するとのストーリーで動いている。使いこなしてもらえよう進める。 今後、輝度と歩留まりを両立させるための条件出しを行う。</p> <p>下記、用途の異なる 3 種の YAG 改良品サンプルを LA、ST へ出荷した。</p> <p>1.短波長 YAG...電球色 LED 用(LA、ナイトライトと併用)、シルキー G 用(STC)</p> <p>2.RegYAG.....ルーチン白色輝度 UP 用(STL) -</p> <p>3.長波長 YAG...単体電球色用(LA)</p> <p>尚、輝度、粒度改良は Flux、焼成雰囲気最適化で行った。</p> <p>②ルーチン品 YAG (STC・STL 関係)(→ 木下月報参照)</p> <p>ルーチン YAG (206-023、206-01-01 分級品)、光度 UPYAG (206-022 タイプ) 各タイプ使用量は増加しており、10~15kg/M。発注も前倒し気味。 供給を安定化させるため、注文に応じながら、在庫量 UP を進めている。 -023 工程合理化サンプルも試作中。</p> <p>①、②とも、STL、SL 製造状況に応じてライン試験予定。</p> <p>③朝日ラバー向け YAG (10/4 出荷予定)</p> <p>樹脂との混合特性を考慮し、現在朝日ラバーで使用中の平均粒径 4~5μm で 輝度が UP した物を準備。色調が異なる 3 品種の内、1 品種で粒径変更を更し 粒径による効果を確認予定。</p>	<p>持ち</p> <p>3.無機 (祖)</p>
2.ナイトライト*蛍光体 (玉置、亀島、高島)	<p>①電球色 LED の性能試験</p> <p>・電球色をどのような LED、蛍光体の組み合わせで出すか LA で検討。</p> <p>1.LED+長波長 YAG</p> <p>2.LED+短波長 YAG+ナイトライト* RED(ピーク波長 610nm) 高輝度タイプ^レ</p> <p>3.LED+短波長 YAG+ナイトライト* RED(ピーク波長 650nm) 高演色性タイプ^レ</p> <p>・結果、2.及び 3.の組み合わせが、電流、温度、に対する輝度維持率、色調バラ ツキが安定しており、2.及び 3 の組み合わせでライン試験を行うことに決定した。</p> <p>・今回が初めて 2 種以上の異種蛍光体混合使用となる。歩留まり、色ズレ、 その他色限度見本、LED 性能、ライフなど確認して行く。</p> <p>②ナイトライト* RED の製造</p> <p>炉心管の内側に、炉心管表面の分解を抑制するインナーアルミナ炉心管を配置し これにより、焼成品の品質は安定した。しかし、劣化の進行を 100%、抑制す る事は出来ず。現在のところ、炉心管寿命は 1~2 ヶ月である。</p> <p>③タル炉焼成試験 (玉置出張報告提出済み)</p>	





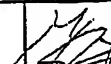
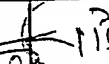


持ちテーマ	現 状 要 点	コ メ ン ト
	③ナイトライド RED の分析結果(SEM、TEM、XPS、EPMA、XRD) 於:SQ、NQ、R1	
	・現状ナイトライド蛍光体は結晶層とアモルファス層が混在していることが、SQ の TEM	←速報、後日回覧
	写真で解った。SEM、EPMA でも結晶形状の粒子と不定形に近い粒子が観	
	察される。XPS では蛍光体内部に酸素元素が存在する可能性を示すデータ	
	が得られた。	
	・シリウス試験結果で Ca ベースのシリコンナイトライドの輝度維持率が良好。 ^c	
	Ca の反応性が良く、結晶成長状態が良いためと考える (→ 祖父江月報)	
	・今後、混合状態、焼成条件を検討し、結晶性を上げる方向で改良を進める。	
	④オキシナイトライド蛍光体(400nm、460nm 励起 Yellow~Green)	
3.無機バインダー (祖父江、丸田)	・最適化を検討。400nm 励起で YAG を用いた系と同等の白色輝度を得られた	
	・460nm 励起の最適化中。	
	①シリウスパッケージによるライフ評価 (→ 祖父江月報)	
	・シリウスパッケージを用いた 400nm 紫外線の強制劣化試験開始。	
	(負荷量は、電流密度で 5φランプの約 4 倍、熱負荷量はもっと大きい)	←確認中
	YAG	
	・YAG は 400nm 紫外線で激しく黒化。原因を残留フッ素、もしくは Ce ³⁺ と予測	
	した。フッ素無しの YAG で劣化は改善されず、Ce 無しの YAG で黒化が大幅	
	に低減された。	
	・YAG 黒化は Ce ³⁺ → Ce ⁴⁺ へ酸化時に周辺化合物を還元(SiO ₂ → SiO、	
	もしくは CO → C)していると予測している。更に原因を調査中。	
	その他蛍光体	
	・使用の可能性がある R・G・B 各蛍光体に関して劣化試験を実施。	
	・200hr 後で劣化の無い蛍光体は SAE のみ。その他、R・G・B 蛍光体とも劣化	
	有り。200hr 後で劣化に蛍光体毎の傾向が見られ始めた。	
	今後、個々に原因を解明する。	
	対策	
	・表面処理による劣化対策を実施する。通常の乾式もしくは湿式コーティングに加	
	え、CVD によるマイクロパセル化も検討して行く。今後重要な技術と考える。	→CVD 装置検討開始
	・シリウス中の C 量は量を確保し、元素分析装置で定量し、数値確定を行う。	
	②シリカゾル無機バインダー硬化後の有機量の低減	
	・146nm の真空紫外線照射により、残留有機が減少することが解った。	→VUV 照射装置
		申請予定
	③バインダー合成・調査	
	・バインダー劣化よりも蛍光体間の差が大きい現状だが SAE を用いてバインダー種	
	硬化条件による劣化の差の確認も進めて行く。	
	・透明セメントの調査開始。	

CONFIDENTIAL

R3-1業務分担表

分

項目	業務内容	人員	目標	目標期限	課題
460nm Yellow YAG	ルチンYAG製造・製造移管 工程合理化	木下・武市・(村崎)	SLL、SLO導入	12月	206-023タイプ分級方法改良
	YAGコア改良 球状、数 μm ・輝度約130%	村崎・(木下)	LA、SLL、SLO導入 新規仕様へ導入	2003導入	白色LED輝度UPに最適な粒径・使用法を LA・STの協力の元再検討
	朝日ラバー向けYAG	村崎	朝日ラバー導入	2003導入	他社(根本)同等品では不可 5%以上、輝度UP
	Srタリ精製、原料改良試験	玉置・亀島	Sr、混合原料供給安定	12月にめど	Srメタル蒸留条件最適化 共沈並みの混合方法検討
460nm Red ナイトライド	ナイトライド高輝度化	亀島・(玉置)	輝度現行品比120%	2003.4月	形状改良、結晶均一化 高温焼成、Flux、混合方法、焼成パターンなど
	ナイトライド製造法確立	亀島・高島・(玉置)	製造ラインの整備	2003.12月	原料製造、機密粉碎、焼成装置の検討・導入
	データベース作製	武市・高島	B・G・Y・R各種蛍光体 データベース作成	12月	各種蛍光体の発光、反射、励起スペクトル、劣化特性
	新規ナイトライド、 オキソナイトライドの合成	高島・亀島・(玉置)	高輝度蛍光体開発	2003.4月	アルカリ土類シリコナイトライド・蛍光体、 希土類シリコナイトライド・蛍光体の合成、技術保全
LED用 蛍光体 全般	新規酸化物系蛍光体の合成	武市・木下・(村崎)	"	2003.4月	アルカリ土類酸化物系蛍光体の合成、技術保全
	劣化対策のコアレーティング技術	武市・丸田・ 村崎・玉置	各種蛍光体の劣化改善	2003.6月めど	乾式、湿式コアレーティング品の特性確認 マイクロアブセル化技術の確立 先ずYAGで検討
	シリウスパッケージによる 劣化評価	祖父江・丸田	使用可能蛍光体、 コアレーティング法 バインダー選択	12月、以後見直し	380nm、380nm、400nm、460nmハイパワー下での 各蛍光体、バインダーの劣化データ蓄積、原因解明 使用可能蛍光体、コアレーティング技術選択
	シリカゾルバインダー分析と 劣化機構解明	丸田・祖父江	カーボン、SiO ₂ の定量 劣化原因の特定	12月	シリウス実装品のカーボン・SiO ₂ 定量
360～ 400nm パワーLED用 蛍光体 バインダー	シリカゾルバインダー使用方法	丸田・祖父江	シリカゾルバインダーの 最も良い使用方法確立	12月	硬化条件、残留有機低減、厚膜成形など VUV照射装置など
	新規ゾルの合成	祖父江	厚膜塗布可能な新規ゾル	2003.12月	アルミナ、イットリア、シリカ複合ゾル合成
	新規バインダー・成型方法探索	祖父江・丸田・玉置	厚膜塗布可能な	2003.12月	透明セメント、釉薬、ガラスなど バインダー用、レンズ用材料

社長	第一部門						知財
	部門長	生産本部					
		本部長	副本部長	技師長	開発部長	開発課長	
							

月報

部署： R3-1

氏名： 高島 優

オキシナイトライド系 Phos. の検討

◆目的

MSi₂O₂N₂:Eu (M=アルカリ土類金属)の白色LEDへの導入および特許権利化を目指し、特性確認を行う。

◆実験

①M=Mg, Ba の導入

これまでの実験から M の位置が Ca と Sr の場合で、輝度・λ_p が変化する事がわかっている。今回は (Mg_{0.97},Eu_{0.03})Si₂O₂N₂ 及び (Ba_{0.97},Eu_{0.03})Si₂O₂N₂ を作製し、それぞれの発光特性を確認する。

②最高輝度サンプルの作成

Eu 濃度と Ca/Sr 比の最適化から、EX=400nm 最高輝度の得られる組成は (Sr_{0.872},Ca_{0.288},Eu_{0.04})Si₂O₂N₂ となった。この Phos. を作製し、さらに酸処理・分級を行う事で現状での最高輝度サンプルを作製する。

◆結果

①M=Mg, Ba の導入

図1に示したように、発光強度は Sr の場合で最高になった (Mg の場合は殆ど発光無し)。また表1の通り、アルカリ土類元素のイオン半径が大きくなるにつれ λ_p が短くなることが分かった。

	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
イオン半径 (Å)	0.78	1.06	1.27	1.30
λ _p (nm; EX=400nm)	569	561	539	509

表1. 各種アルカリ土類を使用した場合の λ_p

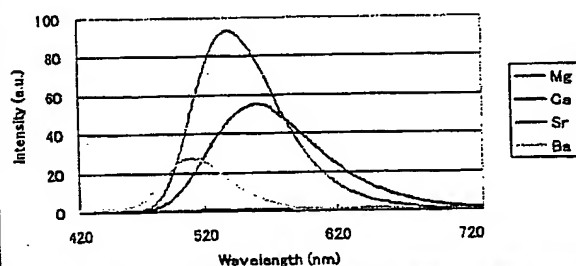
②最高輝度サンプルの作成

EX=400nmでの最高輝度を得た。しかし EX=460nm では処理により輝度低下が発生した。処理に粉碎・フルイ工程を含む事と図2から、輝度低下の原因は表面積の増加による、460nm 付近での反射率の増加であると考えている。

EX	Sample	Y (%)	E (%)	Q (%)	x	y	λ _p
400nm	処理前	109.8	93.3	98.0	0.380	0.589	545
	STD=230-01 処理品	123.4	105.6	110.4	0.373	0.591	545
460nm	処理前	107.5	86.2	81.1	0.377	0.596	547
	STD=206-01 処理品	91.0	73.6	69.1	0.372	0.598	547

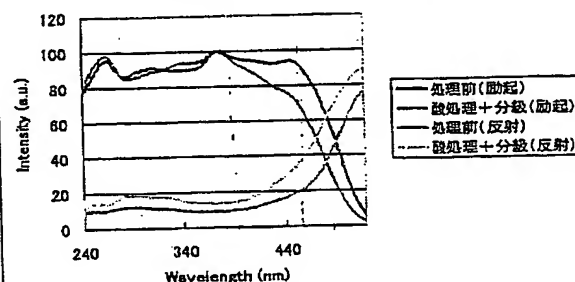
表2. 最高輝度サンプルの発光特性

図1. (Mg_{0.97},Eu_{0.03})Si₂O₂N₂の発光スペクトル (EX=400nm)



励起の影響は?

図2. 処理による反射・励起スペクトル変化



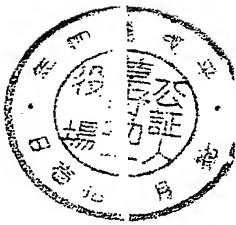


EXHIBIT E1

「開発月報（R3-1）」について

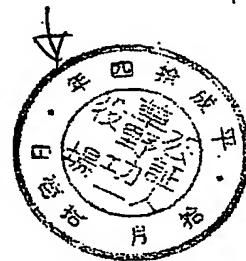
徳島県阿南市上中町岡491番地100

日亜化学工業株式会社

知財部長代行 松 下 一



Kusan's seal



確定日付 1991 号

社長	第一部門					知財
	部門長	生産本部				
	本部長	副本部長	技師長	開発部長	開発課長	

R3-1

月開発月報まとめ

部署 R3-1 氏名 玉置 寛人

テーマ	スケジュール			
	8月	9月	10月	11月
YAG・酸化物系	輝度・粒度改良にめど	輝度、粒度分布改良品 LA1、STにサンプル出荷	←結果を確認しながら 改良を継続	←
ナイトライト系	炉の状態安定 製造にめど	ナイトライト再現サンプル出荷 シリコンオキシナイトライト改良	←結果を確認し改良 電球色 LED の製造試験	←
焼成実験室・キャバ (詳細予定添付)	1次工事完了 ①～⑤号炉まで	設備立ち上げ —	←継続 追加炉の設置準備	メル合成炉据付他
無機バインダー	シリウス評価の準備 バインダー硬化条件検討	シリウス(高負荷)評価開始 蛍光体、バインダー劣化の 機構解明と対策	←継続 蛍光体・バインダー改良 品試作し評価	←
テーマ	現状要点			コメント
LED 用蛍光体開発 状況	・北米学会での日亜電球色 LED 発表を受けて、製品化の課題を抽出する為に 電球色 LED 製造試験を LA 主導で行うこととなった。まず、5φランプ で10月 試作ライン、年末までに SL 製造ラインでの試験を行い製造バランキなど確認予定。 (その他、高出力タイプ、ジェッターでの試験も行う)			
	・第1部門と第2部門の蛍光体サンプル窓口が、LA1-R3-1に1本化された。 これに伴い、STに出荷するサンプルも1度はLA1を通す事にする。			
	・STCのデソー向けシキーGの社内打合せに出席した。車載用照明では日亜が 世界で最も進んでいると考えられ、日亜への採用は重要である。朝日ラバーを 含め LED 製造各社日亜戦略色 LED の採用に向けて開発を進めている。 (村崎君が試作中の朝日ラバー向け高輝度 YAG もこの用途をにらんだもの)			
	会で、STCの蛍光体選振に関して疑問点があり、サンプル3種を提案した。			
	・今後、蛍光体を用いた新規 LED 仕様検討には必ず出席し、的確に情報 交換することで開発速度を上げられると考える。			← LA1に依頼済み
	・また、各課員の技術向上のため、蛍光体-LEDの相互勉強会を企画する。			← LA1に依頼済み
	・YAG、ナイトライト RED とともに改良、安定製造条件出しが進みつつある。今月から 実使用(今後、ライン試験も含む)での効果を確認する段階に入った。			
	・シリウス評価設備が R3-1 バインダー室に完備され、高負荷時(電流、熱、光密度、 各波長)の劣化試験が行える様になった。この設備は、現在日亜で最も負荷 の高い試験が可能であり、今後の LED 高出力化・短波長化に対し、蛍光体、 バインダーの劣化特性データを蓄積し、改良につなげて行く。Ce ³⁺ → Ce ⁴⁺ SiO ₂ → Si			
	・400nm 紫外に対する YAG 劣化に、付着剤 Ce が関与している知見が得られた			
	・SQ の TEM 撮影により、ナイトライト蛍光体中にアモルファス層が存在している事が 確認された。シリウスでの劣化との関連が予測され、今後確認する。			← SQ の TEM 撮影及? 評価技術は高い

少量新規化学
物質の製造
許可はおりない
(5)

持ちテーマ	現 状 要 点	コ メ ン ト	持
1. YAG、 酸化物蛍光体 (村崎、木下、武市)	<p>①改良 YAG (→ 村崎月報参照)</p> <p>改良品(球状、平均粒径 7~8 μm、輝度 206-01 比 125~135%)を各色で準備 LA、ST での評価を開始した。ST には粒径を上げると歩留まりが落ちるとの 経験則があるらしい。R3-1 は、粒径を上げ界面を減少させ光透過率を上げ 輝度を改良するとのストーリーで動いている。使いこなしてもらえよう進める。 今後、輝度と歩留まりを両立させるための条件出しを行う。 下記、用途の異なる 3 種の YAG 改良品サンプルを LA、ST へ出荷した。</p> <p>1.短波長 YAG...電球色 LED 用(LA、ナイトライトと併用)、ミルキー G 用(STC)</p> <p>2.Reg YAG.....ルーチン白色輝度 UP 用(STL)</p> <p>3.長波長 YAG...単体電球色用(LA)</p> <p>尚、輝度、粒度改良は Flux、焼成雰囲気最適化で行った。</p> <p>②ルーチン品 YAG (STC・STL 関係) (→ 木下月報参照)</p> <p>ルーチン YAG (206-023、206-01-01 分級品)、光度 UP YAG (206-022 タイプ) 各タイプ使用量は増加しており、10~15kg/M。発注も前倒し気味。 供給を安定化させるため、注文に応じながら、在庫量 UP を進めている。 -023 工程合理化サンプルも試作中。</p> <p>①、②とも、STL、SL 製造状況に応じてライン試験予定。</p> <p>③朝日ラバー向け YAG (10/4 出荷予定)</p> <p>樹脂との混合特性を考慮し、現在朝日ラバーで使用中の平均粒径 4~5 μm で 輝度が UP した物を準備。色調が異なる 3 品種の内、1 品種で粒径変更し 粒径による効果を確認予定。</p>		3.無
2 ナイトライト 蛍光体 (玉置、亀島、高島) Present Invention	<p>①電球色 LED の性能試験</p> <p>・電球色をどのような LED、蛍光体の組み合わせで出すか LA で検討。</p> <p>1.LED+長波長 YAG</p> <p>2.LED+短波長 YAG+ナイトライト RED(ピーク波長 610nm) 高輝度タイプ</p> <p>3.LED+短波長 YAG+ナイトライト RED(ピーク波長 650nm) 高演色性タイプ</p> <p>・結果、2 及び 3 の組み合わせが、電流、温度、に対する輝度維持率、色調バラツキが安定しており、2 及び 3 の組み合わせでライン試験を行うことに決定した。</p> <p>・今回が初めて 2 種以上の異種蛍光体混合使用となる。歩留まり、色スレ、その他色限度見本、LED 性能、ライフなど確認して行く。</p> <p>②ナイトライト RED の製造</p> <p>炉心管の内側に、炉心管表面の分解を抑制するインナーアルミ炉心管を配置し これにより、焼成品の品質は安定した。しかし、劣化の進行を 100%、抑制する事は出来ず。現在のところ、炉心管寿命は 1~2 ヶ月である。</p> <p>③メタル炉焼成試験 (玉置出張報告提出済み)</p>		

持ちテーマ	現 状 要 点	コ メ ン ト
3.無機バインダー (祖父江、丸田)	<p>③ナイトライド RED の分析結果(SEM、TEM、XPS、EPMA、XRD) 於:SQ、NQ、R1</p> <p>・現状ナイトライド蛍光体は結晶層とアモルファス層が混在していることが、SQ の TEM 写真で解った。SEM、EPMA でも結晶形状の粒子と不定形に近い粒子が観察される。XPS では蛍光体内部に酸素元素が存在する可能性を示すデータが得られた。</p> <p>・シリウスライフ試験結果で Ca ベースのシリコンナイトライドの輝度維持率が良好。⁶</p> <p>Ca の反応性が良く、結晶成長状態が良いためと考える (→ 祖父江月報)</p> <p>・今後、混合状態、焼成条件を検討し、結晶性を上げる方向で改良を進める。</p>	←速報、後日回覧
	<p>④オキシナイトライド蛍光体(400nm、460nm 励起 Yellow~Green)</p> <p>・最適化を検討。400nm 励起で YAG を用いた系と同等の白色輝度が得られた</p> <p>・460nm 励起の最適化中。</p>	
	<p>①シリウスパッケージによるライフ評価 (→ 祖父江月報)</p> <p>・シリウスパッケージを用いた 400nm 紫外線の強制劣化試験開始。</p> <p>(負荷量は、電流密度で 5φランプの約 4 倍、熱負荷量はもっと大きい)</p>	←確認中
	<p>YAG</p> <p>・YAG は 400nm 紫外線で激しく黒化。原因を残留フッ素、もしくは Ce³⁺と予測した。フッ素無しの YAG で劣化は改善されず、Ce 無しの YAG で黒化が大幅に低減された。</p> <p>・YAG 黒化は Ce³⁺ → Ce⁴⁺へ酸化時に周辺化合物を還元(SiO₂ → SiO、もしくは CO → C)していると予測している。更に原因を調査中。</p>	
	<p>その他蛍光体</p> <p>・使用の可能性がある R・G・B 各蛍光体に関して劣化試験を実施。</p> <p>・200hr 後で劣化の無い蛍光体は SAE のみ。その他、R・G・B 蛍光体とも劣化有り。200hr 後で劣化に蛍光体毎の傾向が見られ始めた。</p> <p>今後、個々に原因を解明する。</p>	
	<p>対策</p> <p>・表面処理による劣化対策を実施する。通常の乾式もしくは湿式コーティングに加え、CVD によるマイクロバースル化も検討して行く。今後重要な技術と考える。</p> <p>・シリウス中の C 量は量を確保し、元素分析装置で定量し、数値確定を行う。</p>	→CVD 装置検討開始
	<p>②シリカゾル無機バインダー硬化後の有機量の低減</p> <p>・146nm の真空紫外線照射により、残留有機が減少することが解った。</p>	→VUV 照射装置 申請予定
	<p>③バインダー合成・調査</p> <p>・バインダー劣化よりも蛍光体間の差が大きい現状だが SAE を用いてバインダー種硬化条件による劣化の差の確認も進めて行く。</p> <p>・透明セメントの調査開始。</p>	

CONFIDENTIAL

R3-1業務分担表

項目	業務内容	人員	目標	目標期限	課題
460nm Yellow YAG	ルチンYAG製造・製造移管 工程合理化	木下・武市・(村崎)	SLL、SLC導入	12月	206-023タイプ分級方法改良
	YAG-J7改良 球状、数μm・輝度約130%	村崎・(木下)	LA、SLL、SLC導入 新規仕様へ導入	2003導入	白色LED輝度UPに最適な粒径・使用方法を LA・STの協力の元再検討
	朝日ラバー向けYAG	村崎	朝日ラバー導入	2003導入	他社(根本)同等品では不可 5%以上、輝度UP
	Srサタル精製、原料改良試験	玉置・亀島	Sr、混合原料供給安定	12月にめど	Srサタル蒸留条件最適化 共沈並みの混合方法検討
460nm Red ナトリウム	ナトリウム高輝度化	亀島・(玉置)	輝度現行品比120%	2003.4月	形状改良、結晶均一化 高温焼成、Flux、混合方法、焼成パターンなど
	ナトリウム製造法確立	亀島・高島・(玉置)	製造ラインの整備	2003.12月	原料製造、機密粉碎、焼成装置の検討・導入
	データベース作製	武市・高島	B・G・Y・R各種蛍光体 データベース作成	12月	各種蛍光体の発光、反射、励起スペクトル、劣化特性
	新規ナトリウム、 オキシナトリウムの合成	高島・亀島・(玉置)	高輝度蛍光体開発	2003.4月	アルカリ土類シコナイト蛍光体、 希土類シコナイト蛍光体の合成、技術保全
LED用 蛍光体 全般	新規酸化物系蛍光体の合成	武市・木下・(村崎)	"	2003.4月	アルカリ土類酸化物系蛍光体の合成、技術保全
	劣化対策のコーティング技術	武市・丸田・ 村崎・玉置	各種蛍光体の劣化改善	2003.6月めど	乾式、湿式コーティング品の特性確認 マイクロセル化技術の確立 先ずYAGで検討
	シリウスパッケージによる 劣化評価	祖父江・丸田	使用可能蛍光体、 コーティング法 パインダー選択	12月、以後見直し	360nm、380nm、400nm、460nmパインダー下の 各蛍光体、パインダーの劣化データ蓄積、原因解明 使用可能蛍光体、コーティング技術選択
	シリウスパッケージ分析と 劣化機構解明	丸田・祖父江	カーボン、SiOの定量 劣化原因の特定	12月	シリウス実装品のカーボン・SiO定量
360～ 400nm パワーLED用 蛍光体 パインダー	シリウスパッケージ使用 方法	丸田・祖父江	最も良い使用方法確立	12月	硬化条件、残留有機低減、厚膜成形など VUV照射装置など
	新規シリウスの合成	祖父江	厚膜塗布可能な新規シリウス	2003.12月	アルミナ、イットリア、シリカ複合シリウス合成
	新規パインダー成型方法探索	祖父江・丸田・玉置	厚膜塗布可能な	2003.12月	透明シリウス、釉薬、ガラスなど パインダー用、レンズ用材料

<Present Inve●on>

Yamakawa's signature

Sumitomo's

Ichinomiya?

社長	第一部門					知財
	部門長	生産本部				
		本部長	副本部長	技師長	開発部長	
(9)	(11)			118	日並	
					五郎	

月報

部署: R3-1

氏名: 高島 優

オキシナイトライド系 Phos.の検討

◆目的

MSi2O2N2:Eu (M=アルカリ土類金属)の白色LEDへの導入および特許権利化を目指し、特性確認を行う。

◆実験

QM=Mg, Baの導入

これまでの実験から M の位置が Ca と Sr の場合で、輝度・ λ_p が変化する事がわかっている。今回は (Mg_{0.97},Eu_{0.03})Si₂O₂N₂ 及び (Ba_{0.97},Eu_{0.03})Si₂O₂N₂ を作製し、それぞれの発光特性を確認する。

②最高輝度サンプルの作成

Eu 濃度と Ca/Sr 比の最適化から、EX=400nm 最高輝度の得られる組成は (Sr_{0.972},Ca_{0.288},Eu_{0.04})Si₂O₂N₂ となった。この Phos. を作製し、さらに酸処理・分級を行う事で現状での最高輝度サンプルを作製する。

◆結果

QM=Mg, Baの導入

図1に示したように、発光強度は Sr の場合で最高になった (Mg の場合は殆ど発光無し)。また表1の通り、アルカリ土類元素のイオン半径が大きくなるにつれ λ_p が短くなることが分かった。

	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
イオン半径 (Å)	0.78	1.06	1.27	1.30
λ_p (nm; EX=400nm)	569	561	539	509

表1. 各種アルカリ土類を使用した場合の λ_p

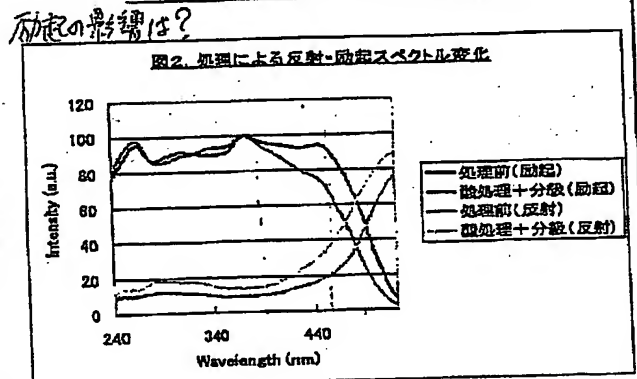
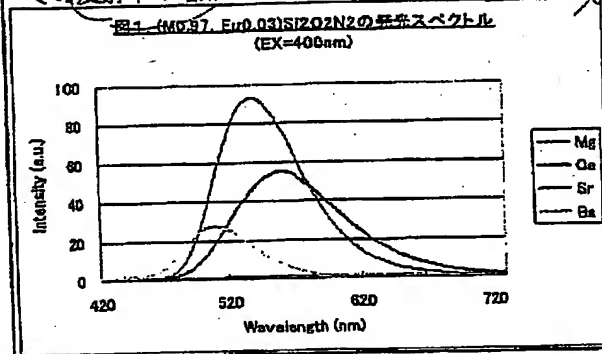
②最高輝度サンプルの作成

EX=400nm での最高輝度を得た。しかし EX=460nm では処理により輝度低下が発生した。処理に粉砕・フルイ工程を含む事と図2から、輝度低下の原因は表面積の増加による、460nm 付近

EX	Sample	Y (%)	E (%)	Q (%)	x	y	λ_p
400nm	処理前	109.8	98.3	98.0	0.380	0.589	545
	STD=230-01	123.4	105.6	110.4	0.373	0.591	545
460nm	処理前	107.5	86.2	81.1	0.877	0.596	547
	STD=206-01	91.0	73.6	69.1	0.372	0.598	547

での反射率の増加であると考えている。

表2. 最高輝度サンプルの発光特性



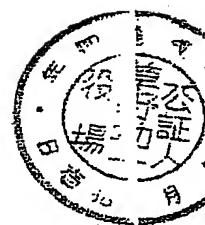


EXHIBIT E2

Regarding "Development Monthly Report (R3-1)"

491-100, Oka, Kaminaka-Cho, Anan-Shi, Tokushima-ken
Nichia Corporation
Deputy of Intellectual Property Department Manager
Ichiro MATSUSHITA

04FR3-002 (Form Creation Date:

No. 1/3

President	First Division					Intellectual Property
	Division Director	General Manager	Deputy Production Center	Production Center Engineer Manager	Development Department Manager	Development Department Section Manager

R3-1 Summary of

Development Monthly Report

Section: R3-1 Name: Hiroto TAMAKI

Theme	Schedule				October	November
	August	September	October	November		
YAG-oxide-base phosphors	To improvement of brightness and particle size distribution	To complete of brightness, particle size distribution to IAL, ST	To ship samples improved size to	← To continue while the checking results	←	
Nitride-base phosphors	To stabilize conditions of furnaces To complete the production	To ship reproduced nitride-base phosphor samples To improve silicon oxynitride-base phosphors	← To improve checking results Production test of bulb color LEDs	← To continue while the checking results Continuation of installation of additional furnaces	←	Installation of metal furnaces and others
Calcination laboratory capacity (Details of the schedule to be attached)	To complete primary construction Up to ①-⑤ furnaces	To set up a facility	← To prepare of installation of additional furnaces			

Inorganic binders	<p>To prepare Sirius evaluation</p> <p>To study conditions for curing binders</p>	<p>To start Sirius (highly loaded) evaluation</p> <p>To elucidate the mechanism of deterioration of phosphors and binders, and take countermeasures against the deterioration</p>	<p>← Continuation</p> <ul style="list-style-type: none"> • To experimentally produce improved phosphor and binder samples and evaluate them 	←
Theme	Points of the current conditions			Comments
Development of phosphors for LEDs	<p>• In response to the presentation of bulb color LEDs manufactured by NICHIA at the North American academic conference, production tests of bulb color LEDs were determined to be carried out under IAL's initiative in order to pick out problems for commercialization of products under the leadership of IA. First, tests of 5φ lamp series will be conducted on the experimental production line in October, and tests of those will be conducted on the SL production line by the end of this year. Production dispersions will be checked. (In addition to that, tests using a high output type Jupiter will also be conducted.)</p> <ul style="list-style-type: none"> • The contacts of phosphors samples of the first division and the second department were combined into one, i.e., IAL-R3-1. Accompanied by this, samples to be shipped to ST are to be checked by IAL. • Attended a meeting within the company on milky G for DENSO CO. held by STC. It is considered that TOYOTA has advanced the most in in-car lighting and thus adoption to TOYOTA is 			

<p>Got permission for production of rare chemical substances.</p> <p>TAMAKI</p>	<p>important. LED manufacturing companies including ASAHI RUBBER INC. advance development for adoption of TOYOTA strategic color LEDs. (High brightness YAG MURASAKI is experimentally producing is targeted for this application.) At the meeting, since I had some questions about selection of phosphors by STC, I proposed 3 types of samples.</p> <ul style="list-style-type: none"> • From now on, I will be sure to attend a review of specification of novel LEDs using phosphors, and exchange information accurately. I think that this will accelerate the development speed. • Further, for technical improvement of members of each section, mutual study sessions on phosphors-LEDs will be planed. • Conditions for improvement and stable production are being proposed in both of the YAG and the nitride RED phosphors. From this month, we entered a stage of confirming effects in practical use (including tests on production lines). • The Sirius evaluation facility was fully equipped in R3-1 binder room, and it has become possible to carry out deterioration tests when highly loaded (current, heat, optical density, respective wavelengths). This facility enables the highest-loaded deterioration tests in NICHIA at present. For high-power output, short wavelength LEDs in the future, we will store data on deterioration characteristics so that they will be led to improvement. • The finding that the activator Ce was involved with deterioration of the YAG phosphor by exposure to 400 nm UV light was obtained. • By a TEM shooting by SQ, it was confirmed that an amorphous layer was present in the nitride phosphor. A relation with deterioration by the Sirius is predicted and so we will confirm
	<p>← already asked IAL</p>
	<p>← already asked IAL</p>
	<p>← The TEM shooting and the evaluation technology of SQ are high.</p>

Allotted theme	it in the future. Points of the current conditions	Comments
<p>1. YAG, oxide-base phosphors (MURASAKI, KINOSHITA, TAKEICHI)</p>	<p>① Improved YAG phosphors (←refer to MURASAKI Monthly Report) Improved phosphor samples (spherical shape, mean particle diameter: 7-8 μm, brightness: 125-135 % compared with that of 206-01) for each color were prepared. Then evaluation in IA and ST was started. It seems that there is an empirical rule in IA that an increase of particle size reduces yield. R3-1 is operating under the story of increasing the particle size, reducing the interface area, improving the light transmission and improving the brightness. We will recommend that they fully utilize the improved YAG. From now, conditions for satisfying both the brightness and the yield will be proposed. We shipped the following 3 types of YAG improved samples, whose applications are different from one another, to IA and ST.</p> <p>1. <u>Short wavelength YAG</u> ... for bulb color LEDs (used in combination with IA, nitrides), for milky G (STC)</p> <p>2. <u>Reg YAG</u> ... for improving white color brightness of routine goods (STL)</p> <p>3. <u>Long wavelength YAG</u> ... for single bulb color (IA)</p> <p>Incidentally, improvement of brightness and particle size was carried out by optimizing the flux and the calcination atmosphere.</p> <p>② YAG phosphor samples for routine goods (related to STC-STL) (refer to KINOSHITA Monthly Report) Routine YAG (206-023, 206-01-01 classification samples), YAG with improved luminance (206-022 type) The amount of each type used increases, 10-15 kg/M. Orders also tend to be placed ahead of time.</p>	

	<p>In order to stabilize the supply, we are increasing inventory levels while accepting orders. We are also experimentally producing -023 sample in which the process is rationalized.</p> <p><u>Depending on the production condition, line tests of both ① and ② are scheduled.</u></p> <p>③ YAG phosphors for ASAHI RUBBER INC. (shipment is scheduled on October 4)</p> <p>Considering the mixing properties with respect to resin, those samples which are currently used for ASAHI RUBBER INC., have a mean particle diameter of 4-5 μm and in which brightness has been improved were prepared. Of the 3 types of samples with different color tones, the particle size of one type of phosphor will be changed to confirm effects by the particle size.</p>	<p>→scheduled to be submitted on September 6</p>
<p>2. Nitride-base phosphors (TAMAKI, KAMEJIMA, TAKASHIMA)</p>	<p>① Performance test of bulb color LEDs</p> <ul style="list-style-type: none"> • Studied at IA what combination of an LED and a binder would achieve a bulb color. 1. LED + long wavelength YAG 2. LED + short wavelength YAG + nitride RED (peak wavelength: 610 nm) high brightness type 3. LED + short wavelength YAG + nitride RED (peak wavelength: 650 nm) high color rendition type • As a result, combinations in (2) and (3) are stable in terms of brightness retention ratio with respect to current, temperature, and in terms of color tone dispersion, so that we determined to carry out a production line test with the combinations in (2) and (3). 	

	<p>• This is going to be the first combined use of two or more different types of phosphors. We will check the yield, color shift, sample of color change limitation, LED performance, lifetime etc.</p> <p>② Production of nitride RED An inner-alumina furnace tube that suppresses decomposition of a surface of a furnace tube is disposed inside the furnace tube, whereby the quality of calcined products was stabilized. However, it was not possible to completely suppress the progress of deterioration. At present, the lifetime of the furnace tube is 1-2 months.</p> <p>③ Calcination test using metal furnace (TAMAKI submitted a report about the business trip.)</p> <p>③ Analysis results of nitride RED (SEM, TEM, XPS, EPMA, XRD) at SQ, NQ, RI</p> <p>• TEM photographs by SQ revealed that a crystalline layer and an amorphous layer were present in a mixed state in the current nitride phosphor. Also by SEM and EPMA, crystalline particles and particles with a shape close to an amorphous shape were observed. By XPS, data suggesting the possibility that an oxygen atom was present were obtained.</p> <p>• Test results of the Sirius lifetime test revealed that the brightness retention ratio of the silicon nitride of Ca was good.</p> <p>This was presumably because Ca had good reactivity, and crystal growth conditions were good (→ SOFUE Monthly Report).</p> <p>• From now, we will study the mixing state, calcination</p>	<p>← Bulletin, to be circulated at a later date</p>
--	--	---

	<p>conditions, and advance improvement so as to improve crystallinity.</p> <p>④ Oxynitride-base phosphors (excited at 400 nm, 460 nm, yellow ~ green)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Studied optimization. A phosphor achieved white brightness equivalent to that in a system using the YAG phosphor excited at 400nm. • Under optimization at 460nm excitation. 	
<p>3. Inorganic binders (SOFUE, MARUTA)</p>	<p>① Lifetime evaluation by Sirius package (→ SOFUE Monthly Report)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Started forcible deterioration test using Sirius package by 400nm ultraviolet light. <p>(The load was 4 times the 5φ lamp in terms of current density, and the thermal load was much higher.)</p> <p><u>YAG phosphors</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • A YAG phosphor was severely darkened by irradiation with 400nm ultraviolet light. Predicted that the cause therefor was the residual fluorine or Ce^{3+}. No improvement was observed in a phosphor containing no fluorine. Darkening was greatly reduced in a YAG phosphor containing no Ce. • It is presumed that darkening of the YAG phosphor is caused by the following process: when Ce is oxidized from $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$, peripheral compounds are reduced ($SiO_2 \rightarrow SiO$, or $CO \rightarrow C$). Further investigating the cause. <p><u>Other phosphors</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • The deterioration test was performed on the respective R, G, B phosphors which might be used. • After 200hr, the only phosphor with no deterioration was SAE. <p>In addition to that, deterioration was observed in the R, G, B</p>	<p>←Presently checking</p>

	<p>phosphors. After 200 hr, deterioration tendency for each phosphor started to be seen. From now, we will elucidate the cause individually.</p> <p><u>Countermeasures</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • We will carry out countermeasures to deterioration due to surface treatment. In addition to the conventional dry- or wet-type coating, we will also study microcapsulization by CVD. This will be an important technique in the future. • We will secure the amount of C in Sirius, perform quantitative determination by an element analysis apparatus, and determine numerical values. <p>② Reduction of the amount of organic substances after curing silica sol inorganic binder</p> <ul style="list-style-type: none"> • It was found that the amount of residual substances was reduced by 146mm-UV irradiation in vacuum. <p>③ Synthesis and investigation of binders</p> <ul style="list-style-type: none"> • Under the circumstances, a difference in deterioration of phosphors is more serious than deterioration of binders. However, using the SAE phosphor, we will also check a difference in deterioration due to the type of binder and the curing conditions. • Started investigation of transparent cement. 	<p>→ started reviewing CVD apparatuses.</p> <p>→ scheduled to apply for a VUV irradiation apparatus.</p>
--	---	--

R3-1 Debrief Session

CONFIDENTIAL

R3-1 TAMAKI

R3-1 Work Responsibility ScheduleFrom

Item	Work contents	Employees	Object	Deadline of the object	Problems
460 nm Yellow YAG phosphors	production of routine YAG, production transfer, process rationalization	KINOSHITA, TAKEICHI, (MURASAKI)	introducing to SIL, SILC	December	type 206-023: improvement of classification method
	improvement of YAG core spherical, several μm , brightness: about 130%	MURASAKI, (KINOSHITA)	introducing to IA, SIL, SILC introducing to novel specification	to be introduced in 2003	to rereview particle size, usage optimal for increasing brightness of white color LEDs with support of IA, ST
	YAG for ASAHI RUBBER INC.	MURASAKI	introducing to ASAHI RUBBER INC.	to be introduced in 2003	equivalent product manufactured by another company (NEMOTO) not approved increase of brightness by 5% or more
460 nm Red nitride phosphors	purification of Sr metal, material improvement test	TAMAKI, KAMEJIMA	stabilizing supply of Sr, mixed raw materials	to be achieved by December	optimizing distillation conditions for Sr metal studying a mixing method equivalent to coprecipitation
	increase in brightness of nitride	KAMEJIMA, (TAMAKI)	luminescence to brightness 120% be compared with that of current products	April, 2003	improvement of shape, uniformity of crystal, high-temperature calcination, flux, mixing method, calcination pattern etc.
	establishing process for production of nitrides	TAKASHIMA, KAMEJIMA, (TAMAKI)	maintenance of production line	December, 2003	production of raw materials, airtight crushing, investigation and introduction of calcination device
General	making database	TAKEICHI,	making database	December	luminescence, reflection, excitation

phosphors for LEDs		TAKASHIMA	of respective (B, G, Y, R) phosphors		spectra of respective phosphors, deterioration characteristics
Phosphor binder for 360 ~ 400 nm power LEDs	synthesis of novel nitride, Oxynitride phosphors	TAKASHIMA, KAMESHIMA, (TAWAKI)	development of phosphors with high luminescence brightness	April, 2003	synthesis and technical maintenance of alkaline earth-base silicon nitride phosphors, rare earth-base silicon nitride phosphors
	synthesis of novel oxide-base phosphors	TAKEICHI, MARUTA, KINOSHITA, (MURASAKI)	ditto	April, 2003	synthesis and technical maintenance of alkaline earth oxide-base silicon nitride phosphors
	coating technique as serving deterioration countermeasure	TAKEICHI, MARUTA, MURASAKI, TAWAKI	improvement of deterioration of respective phosphors	to be achieved by June, 2003	Checking of properties of products obtained by dry, wet-coating Establishment of microcapsulization technique At first, will be studied with the YAG
	deterioration evaluation by Sirius package	SOFUE, MARUTA	applicable phosphors, coating method, selection of binder	December, to be readjusted afterward	Data accumulation of deterioration of respective phosphors, binders under high power irradiation such as 360 nm, 380 nm, 400 nm, 460 nm, elucidation of cause of deterioration, selection of usable phosphors, coating technique
Phosphor binder for 360 ~ 400 nm power LEDs	analysis of silica binder and elucidation of deterioration mechanism	MARUTA, SOFUE	quantitative determination of carbon, SiO ₂ , specifying cause of deterioration	December	Quantitative determination of carbon·SiO ₂ of products attached to Sirius
	usage of silica sol binder	MARUTA, SOFUE	establishing best usage of silica sol binder	December	Curing conditions, reduction of residual organic substances, formation of thick film etc. VUV irradiation apparatus etc.
	synthesis of novel sol	SOFUE	novel sol enabling thick coating application	December, 2003	Synthesis of alumina-yttria-silica composite sol
	searching novel	SOFUE, MARUTA	enabling thick application	December,	Transparent cement, graze, glass etc.

	binder and molding method	TAMAKI	coating application	2003	materials for binders, materials for lenses
--	---------------------------	--------	---------------------	------	---

President	First Division						Intellectual Property
	Division Director	Production Center					
		General Manager	Deputy General Manager	Engineer Manager	Development Department Manager	Development Department Section Manager	

Monthly Report

Division R3-1, Name: Masaru

TAKASHIMA

Investigation of oxynitride-base phosphors

Object: To introduce $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$ (M=alkaline earth metal) to a white color LED, and confirm properties, while aiming granting of patent rights.

Experiment:

① Introduction of M=Mg, Ba

From the experiments conducted so far, it has been found out that the brightness λ_p is changed in the case where the position of M is Ca or Sr. This time, $(\text{Mg}_{0.97}, \text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ and $(\text{Ba}_{0.97}, \text{Eu}_{0.03})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ phosphors are prepared, and their respective luminescent properties are confirmed.

② Preparation of samples with the highest brightness

From optimization of the Eu concentration and the Ca/Sr ratio, the composition achieving the highest brightness when excited by light having a peak wavelength of EX=400nm was $(\text{Sr}_{0.672}, \text{Ca}_{0.288}, \text{Eu}_{0.04})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$. Phosphors of this composition are prepared and by further performing acid treatment and classification, the current samples with the highest brightness are prepared.

Results:

① Introduction of M=Mg, Ba

As shown in Fig. 1, the luminescence intensity reached the maximum in the case of Sr (there was almost no luminescence in the case of Mg). Further, as shown in Table 1, it was found that as the ionic radius of the alkaline earth element became larger, λ_p became shorter.

	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
Ionic radius (Å)	0.78	1.06	1.27	1.30
λ_p (nm; Ex-400nm)	569	561	539	509

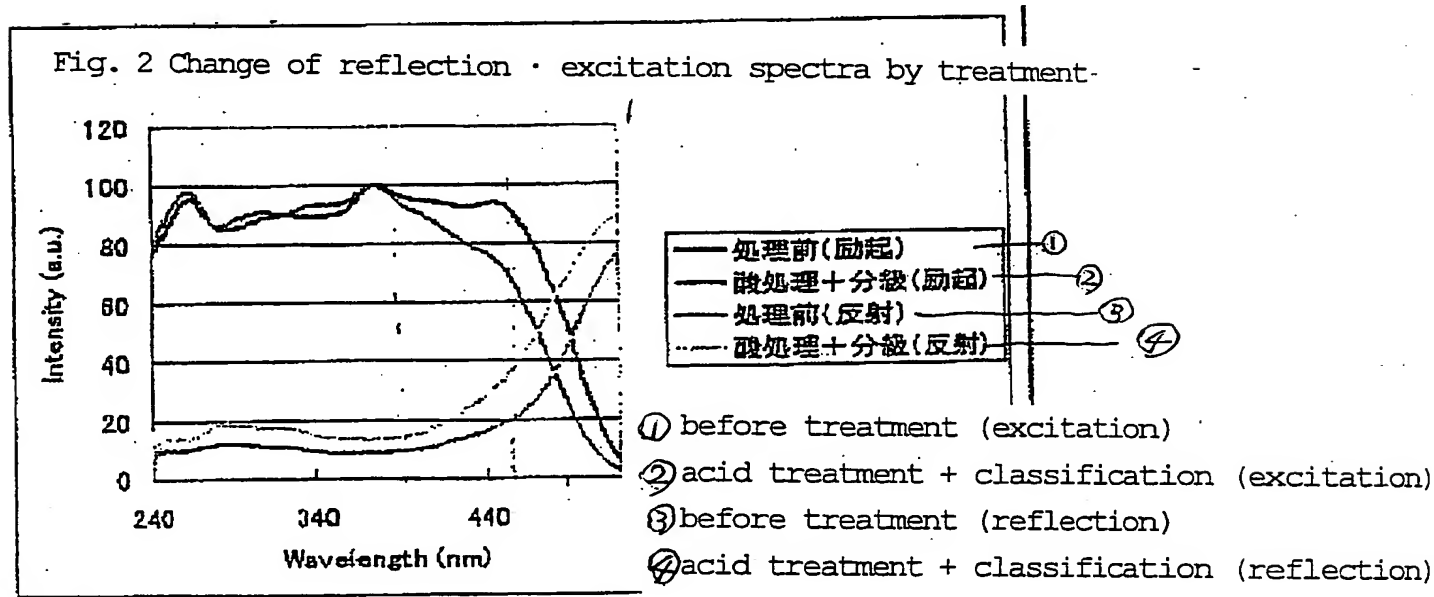
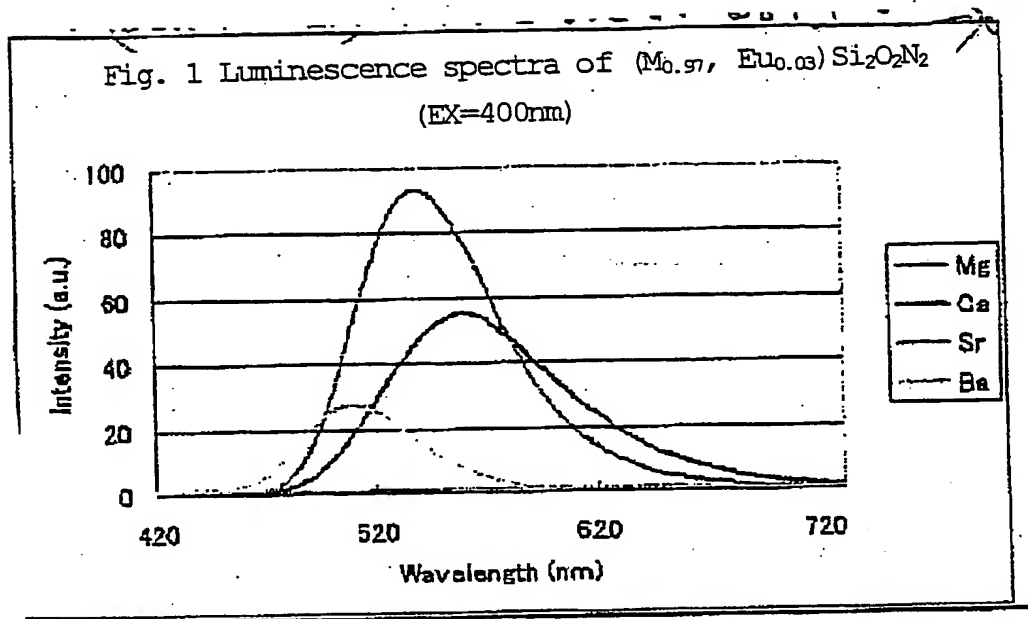
Table 1. λ_p When respective alkaline earth elements were used

② Preparation of samples with the highest brightness

The highest brightness at EX=400nm was obtained. However, at EX=460nm, the reduction of brightness occurred by the treatment. We consider that the reduction of brightness is attributable to the fact that the treatment includes crushing and sieving processes and an increase of reflectance near 460nm due to an increase of surface area.

EX	Sample	Y(%)	E(%)	Q(%)	x	y	λ_p
400nm ST'D=230-01	Before treatment	109.8	93.3	98.0	0.380	0.589	545
	Treated sample	123.4	105.6	110.4	0.373	0.591	545
460nm ST'D=206-01	Before treatment	107.5	86.2	81.1	0.377	0.596	547
	Treated sample	91.0	73.6	69.1	0.372	0.598	547

Table 2 Luminescent properties of samples with the highest brightness



[Tables and Figures]

Table 1. λ_p When respective alkaline earth elements were used

ionic radius (Å)

Table 2 Luminescent properties of samples with the highest brightness

Fig. 1 Luminescence spectra of $(M_{0.97}, Eu_{0.03})Si_2O_2N_2$
(EX=400nm)

Fig. 2 Change of reflection · excitation spectra by treatment

before treatment (excitation)

acid treatment + classification (excitation)

before treatment (reflection)

acid treatment + classification (reflection)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.